



**Escola de Camins**  
Escola Tècnica Superior d'Enginyeria de Camins, Canals i Ports  
UPC BARCELONATECH

# RECUPERACIÓ DE LA SALMORRA EN LA TINTURA DEL COTÓ AMB COLORANTS REACTIUS

Treball realitzat per:

**IRENE GELABERT PARIS**

Dirigit per:

**Dr. Martí Crespi Rosell**

Màster en:

**Enginyeria Ambiental**

Barcelona, 23/06/2016

Departament d'Enginyeria Tèxtil i Paperera

**TREBALL FINAL DE MÀSTER**



## RESUM

En aquest projecte es va estudiar la decoloració i la recuperació de la salmorra de banys de tintura i primer rentat de cotó amb colorants reactius per a la seva reutilització en el procés de tintura.

El mètode físic utilitzat per a eliminar el color va ser l'aplicació de membranes de nanofiltració. Es van escollir dues membranes diferents, la HydraCoRe50 (HC50) i la ESNA3, fabricades per HYDRANAYTICS.

Abans del tractament de nanofiltració dels efluents de tintura reals, proporcionats per les indústries tèxtils Hidrocolors, S.A., i Texknit, S.A. , es va aplicar un tractament d'ultrafiltració amb una membrana de fibra buida.

Es van obtenir resultats favorables de decoloració per a tots els efluents proporcionats i percentatges de recuperació de sal més elevats dels esperats inicialment, tot i que les mostres que presentaven majors concentracions inicials de NaCl van dificultar els processos de nanofiltració i en alguns casos van ser inviables.

Es van fer tintures amb diferents colorants reactius utilitzant banys recuperats pel procés de nanofiltració (70% de bany recuperat, 30% d'aigua de reposició). Es van fer servir colorants reactius azo bifuncionals, Procion Navy H-EXL, Procion Crimson H-EXL i Procion Yellow H\_EXL. Les diferències de color respecte de les tintures de referència realitzades amb aigua destil·lada van presentar valors correctes, de  $DE_{CMC(2:1)} \leq 1$ . Les diferències de color observades es deuen sobretot a una baixa intensitat de les tintures de banys recuperats, per un esgotament menor de colorant possiblement per la presència de subproductes orgànics sobre el teixit.

## ABSTRACT

This project has studied the discolouration and recuperation of the brine of different dyeing baths and also of the first washing of cotton with reactive colourants in order to reuse it in the dyeing process.

The physical method used to eliminate the colour was the application of membranes of nanofiltration. Two different membranes were chosen. The HydraCoRe50 (HC50) and the ESNA3, made by HYDRANAYTICS.

Before the nanofiltration of the effluent of real dyes treatment, given by the textile factories Hidrocolor, S.A., and Texknit, S.A., a treatment of ultrafiltration with a membrane of empty fibre was applied.

The results obtained were favourable to the discolouration for all the effluents given and the percentages of recovering the salt were higher than what was expected initially. Even though, the samples that presented the highest initial concentrations of NaCl made the nanofiltration process difficult, and in some cases, they were unfeasible.

Several dyes were made with different reactive dyes using recovered baths by the nanofiltration process (70% recovery bath, 30% water replacement). Bifunctional azo reactive dyes were used, Procion Navy H-EXL, Procion Crimson H-EXL and Procion Yellow H-EXL. Colour differences respecting to the reference dyes made with distilled water showed correct values, of  $DE_{CMC(2:1)} \leq 1$ . The observed colour differences are due mainly to a lower intensity of dye with recovered baths because of a minor dye used up, possibly thanks to the presence of organic products on the fabric.

## **AGRAÏMENTS**

En primer lloc, voldria agrair al meu tutor, el Dr. Martí Crespi, la seva ajuda i recolzament. A Mercè Vilaseca per donar-me ànims durant les llargues hores de nanofiltració i a la Valentina Buscio per ser pacient amb mi i ajudar-me en tots els problemes que he tingut al llarg del projecte.

En segon lloc, expressar el meu agraïment al Laboratori de Control de la Contaminació Ambiental d'INTEXTER així com al centre i a les persones que el formen, per deixar-me realitzar aquest projecte.

A Montse Raspall, per ensenyar-me tot el que he après al laboratori i a la Isabel, el Raül, la Eva i el Max per ajudar-me els dies que ho he necessitat.

I a la meua família, que tot i la distància, sense el seu recolzament no hauria arribat fins aquí. Moltes gràcies a tots.



# CONTINGUT

RESUM.....	3
ABSTRACT .....	4
AGRAÏMENTS.....	5
CONTINGUT .....	7
ÍNDIX DE FIGURES.....	9
ÍNDIX DE TAULES .....	11
SIMBOLOGIA.....	13
1. INTRODUCCIÓ.....	15
2. OBJECTIUS .....	21
3. INTRODUCCIÓ TEÒRICA. PROCESSOS DE MEMBRANA .....	22
3.1. Configuracions i mòduls de membrana .....	24
3.1.1. Cartutxos de membranes .....	25
3.1.2. Mòduls tipus placa-bastidor .....	25
3.1.3. Mòduls de membranes tubulars .....	26
3.1.4. Mòduls de membranes enrotllades en espiral.....	27
3.1.5. Mòduls de membranes tipus fibra buida .....	27
3.2. Fonaments dels processos de membranes .....	28
3.1.6. Tipologies d'operació .....	28
3.1.7. Factors que redueixen les prestacions de les membranes .....	31
3.3. Ultrafiltració (UF).....	33
3.1.8. Descripció del procés d'ultrafiltració (UF).....	33
3.1.9. Aplicacions de processos d'ultrafiltració en tractaments d'efluents tèxtils .....	34
3.4. Osmosi inversa i nanofiltració .....	35
3.1.10. Característiques dels processos de nanofiltració i osmosi inversa .....	35
3.1.11. Membranes per a osmosi inversa i nanofiltració .....	36
3.1.12. Aplicacions de processos de nanofiltració en tractaments d'efluents tèxtils.....	37
4. MATERIALS I MÈTODES .....	39
4.1. Tècniques de caracterització.....	39
4.1.1. Conductivitat .....	39
4.1.2. pH .....	39
4.1.3. Anàlisi espectroscòpic .....	39
4.1.4. Clorurs. Cromatògraf iònic .....	40
4.1.5. DQO .....	41
4.2. Membranes .....	42

4.2.1.	Membrana Hydracore50 .....	42
4.2.2.	Membrana ESNA3 .....	43
4.3.	Plantes de filtració.....	43
4.3.1.	Planta d'ultrafiltració.....	43
4.3.2.	Planta de nanofiltració .....	46
4.4.	Tintura de cotó amb banys regenerats .....	49
4.4.1.	Preparació de l'aigua nanofiltrada per a la seva reutilització .....	49
4.4.2.	Procediment de tintura .....	50
4.4.3.	Rentatge de les mostres tenyides .....	52
4.4.4.	Tintures de referència .....	52
4.5.	Avaluació de color de les tintures amb banys regenerats .....	52
4.5.1.	Aparell i mètode .....	53
5.	RESULTATS I DISCUSSIÓ .....	56
5.1.	Efluents estudiats .....	56
5.2.	Caracterització dels efluents .....	57
5.2.1.	Mostres 1 i 2 .....	57
5.2.2.	Mostres 3 a 6.....	58
5.2.3.	Mostres 7 a 10.....	59
5.2.4.	Mostres 11 i 12.....	60
5.3.	Nanofiltració.....	60
5.3.1.	NaCl present en el permeat .....	61
5.3.2.	Decoloració de les mostres .....	63
5.3.3.	Reutilització dels efluents nanofiltrats.....	66
5.3.4.	Accions per a reduir les diferències de color .....	69
6.	CONCLUSIONS .....	71
7.	REFERÈNCIES .....	73
8.	ANNEX .....	75



## ÍNDEX DE FIGURES

Figura 1. Guia d'aplicació de processos de filtració en membrana a pressió (Bergman, 2005).....	24
Figura 2. Membrana en cartutx (CITME, 2006) .....	25
Figura 3. Esquema d'un mòdul tipus placa-bastidor (CITME, 2006) .....	26
Figura 4. Membrana enrotllada en espiral (CITME, 2006) .....	27
Figura 5. Esquema de filtració en línia (CITME, 2006).....	29
Figura 6. Filtració tangencial (CITME, 2006).....	29
Figura 7. Osmosi i osmosi inversa (CITME, 2006).....	30
Figura 8. Creació de gradients de concentració (CITME, 2006). .....	32
Figura 9. Conductímetre Crison GLP 31.....	39
Figura 10. pH-metre Crison GLP 21 .....	39
Figura 11. Espectrofotòmetre Shimadzu UV-2401 PC.....	40
Figura 12. CI Dionex ICS 1000 .....	41
Figura 13. Digestor ISCO Record amb tubs de digestió .....	42
Figura 14. Planta d'ultrafiltració .....	44
Figura 15. Esquema planta ultrafiltració .....	45
Figura 16. Planta de nanofiltració per peces.....	47
Figura 17. Planta pilot preparada per a nanofiltrar .....	48
Figura 18. Màquina de tintura Ti-Color .....	51
Figura 19. Procés de tintura .....	52
Figura 20. Espectrofotòmetre CM-3600d KONICA MINOLTA .....	53
Figura 21. Percentatges de decoloració i concentració de NaCl inicial.....	65
Figura 22. Decoloració mostres 3 a 7. ....	66

Figura 23. Decoloració mostres 8 a 12. ....	66
Figura 24. Diferències de color en la tintura de cada mostra separades per colorant. Valors de $DE_{CMC}$ .....	68
Figura 25. Diferències de color en la tintura de cada mostra. Valors de $DE_{CMC}$ .....	69

## ÍNDIX DE TAULES

Taula 1. Processos de membrana (CITME, 2006) .....	22
Taula 2. Característiques de la membrana Hydracore50 .....	42
Taula 3. Característiques de la membrana ESNA3 .....	43
Taula 4. Llegendes Figura 15 .....	45
Taula 5. Llegendes Figura 16 .....	47
Taula 6. Classificació dels efluents estudiants.....	56
Taula 7. Caracterització mostres 1 i 2.....	57
Taula 8. Caracterització mostres 3 a 6.....	58
Taula 9. Caracterització mostres 7 a 10. ....	59
Taula 10. Caracterització mostres 11 i 12. ....	60
Taula 11. Obtenció de permeats amb les membranes HC50 i ESNA3.....	61
Taula 12. Concentració de sal i retenció en els permeats.....	61
Taula 13. Percentatges de decoloració .....	64



## **SIMBOLOGIA**

TOC: Carboni orgànic total

CI: Cromatografia iònica

Abs<sub>0</sub>: Absorbància inicial (A)

Abs<sub>t</sub>: Absorbància per a un temps t (A)

D: Decoloració (%)

PN: Procion Navy H-EXL

PY: Procion Yellow H-EXL

PC: Procion Crimson H-EXL

SCI: Specular component included

SCE: Specular component excluded

DL: Coordenades cromàtiques polars. Diferències de lluminositat

DC: Coordenades cromàtiques polars. Diferències de croma o saturació

DH: Coordenades cromàtiques polar. Diferències de to o matís

Da: Coordenades cromàtiques axials. Diferències de croma o saturació

Db: Coordenades cromàtiques axials. Diferències de to o matís



## 1. INTRODUCCIÓ

L'aigua cobreix el 70% de la superfície terrestre, on el 97,5% de l'aigua és salada i només el 2,5% és dolça. Els casquets de gel i els glacials contenen el 74% de l'aigua dolça del món mentre que els rius i llacs tan sols el 0,3%. La resta es troba a les profunditats de la terra o en forma d'humitat. Per a l'ús humà es pot accedir a menys de l'1% de l'aigua dolça superficial del planeta (Manahan, 1997).

Malgrat la gran quantitat d'aigua en el nostre planeta, l'Organització de les Nacions Unides al 2003 va afirmar que l'aigua seria al segle XXI el que va ser el petroli en el segle XX, el bé preuat que determinaria la riquesa de les nacions. En el mateix sentit i segons el *Programa de les Nacions Unides pel Medi Ambient* (PNUMA) del mateix any, dos-cents científics de cinquanta països determinaven que la falta d'aigua seria un dels dos problemes més importants del nou mil·lenni (l'altre era el canvi climàtic).

En qualsevol cas, i segons l'informe de les Nacions Unides sobre el desenvolupament dels recursos hídrics al Món (WWDR, 2016) més que un problema d'escassetat d'aigua, es tracta d'una crisi de gestió dels recursos hídrics, essencialment motivada per la utilització de mètodes inadequats.

Entre 2011 i 2050 s'espera que la població mundial augmenti un 33%, passant de 7.000 milions a 9.300 milions d'habitants, i la demanda d'aliments augmentarà un 60% en el mateix període. A més, es preveu que la població que viu a les àrees urbanes gairebé es duplicarà, passant de 3.600 milions el 2011 a 6.300 milions el 2050.

Les dinàmiques de la població i un estàndard de vida mundial cada vegada més exigent estan impulsant la producció i el consum de béns i serveis per a satisfer les necessitats cada vegada majors en una població en augment i més solvent econòmicament. El mercat exigeix productes que consumeixen molta aigua i aquesta demanda tendeix a créixer amb el desenvolupament econòmic.

Com hem dit anteriorment, el canvi climàtic és l'altre problema important del nou mil·lenni el qual també influeix en el problema de l'aigua. El canvi climàtic exacerba varies de les amenaces a la disponibilitat d'aigua i pot augmentar la freqüència, intensitat i severitat dels fenòmens meteorològics extrems. Els científics concorden en

què el canvi climàtic alterarà els règims de flux dels corrents, deteriorarà la qualitat de l'aigua i canviarà els patrons espacials i temporals de les precipitacions i la disponibilitat d'aigua (IPCC, 2014). A més, la 5<sup>a</sup> avaluació realitzada pel Grup Intergovernamental d'experts sobre el Canvi Climàtic (IPCC) preveu que, per cada augment de la temperatura global, aproximadament el 7% de la població mundial estarà exposada a una disminució dels recursos hídrics renovables d'almenys el 20%. Això situarà a la major part de la població mundial en risc d'escassetat d'aigua.

La disminució de la quantitat d'aigua disponible intensificarà la competència per l'aigua entre els usuaris, incloent l'agricultura, la indústria i la producció d'energia (WWDR, 2016).

Pel que fa a l'aigua de mar, conté, encara que en diferent proporció, gairebé tots els elements químics naturals; és per tant una font de matèries primeres. Al 3,5% de salinitat s'hi troben com a valors mitjans: 19.400 ppm de clorur, 10.800 ppm de sodi, 1.290 ppm de magnesi, 904 ppm d'ió sulfur, 411 ppm de calci i 392 ppm de potassi. En quantitats compreses entre 0,001 i 0,1 ppm es troben: brom, àcid bòric, estronci, fluor, rubidi, alumini, silici, liti, bari, iode, magnesi, ferro, estany i vanadi. En quantitats menors, però amb possibilitats en alguns casos de benefici tècnic: zinc, coure, arsènic, urani, plom, seleni, wolframi, or, crom, cesi, cadmi, bismut, plata, molibdè, etc (Turekianm, 1973). Per tot això, és necessari mantenir l'aigua de què disposem en bones condicions, fer-ne un ús controlat, no malbaratar-la i tant com sigui possible reutilitzar-la a nous usos.

A l'actualitat, la indústria tèxtil consumeix una gran quantitat d'aigua en els processos de preparació, tintura i acabats. Això provoca la generació d'un gran volum d'aigua residual.

L'aigua residual industrial té un perfil divers pel que fa al nivell de paràmetres contaminants. Això és degut a l'elevat número de processos i agents químics que s'utilitzen en ells. Tot i així, els efluents tèxtils tenen una gran biodegradabilitat, pel que són fàcilment tractables amb un procés de depuració biològica. Però, per altra banda, la característica fonamental de les aigües residuals tèxtils és la seva coloració. La presència



de colorants, especialment si aquests són reactius, suposa un greu problema a l'hora de tractar aquestes aigües.

Els colorants reactius són molt utilitzats, principalment en el sector del cotó, ja que s'obtenen tintures sobre fibres cel·lulòsiques d'elevada solidesa. Tot i així, aquests colorants presenten un grau d'esgotament baix, entre el 70% i 90%. El colorant que no passa a la fibra queda hidrolitzat en el bany, de manera que no es pot reutilitzar i la seva degradació mitjançant tractament de depuració biològica és escassa per la seva baixa biodegradabilitat (López-Grimau i col., 2010).

En general els colorants tèxtils no són tòxics, però la seva presència en el medi aquàtic posa en risc la subsistència dels éssers vius de la zona, ja que impedeixen que la llum solar arribi al fons. Per altra banda, petites quantitats de colorant causen un terrible efecte visual en els rius. Per aquest motiu les administracions encarregades del control dels vessaments imposen limitacions a la descàrrega d'efluents amb color. A Espanya, està permès el vessament d'efluents colorats si al diluir-los 20 vegades no s'aprecia visualment color, com està estipulat a la taula 3 del Reglament de Domini Públic Hidràulic (Reial decret 849/1986).

Les regulacions de vessament d'aigües residuals són molt diferents depenent del país, fins i tot dins de la mateixa regió poden variar depenent del context geogràfic. S'hauran de complir diferents límits depenent de si l'aigua residual es descarrega al clavegueram públic o directament a riu o mar.

Normalment, les empreses ubicades a la població descarreguen les seves aigües residuals al clavegueram públic. D'aquesta manera l'empresa només s'ha d'encarregar de neutralitzar i homogeneïtzar els seus vessaments, si aquests es troben dins els límits establerts pel municipi. Una vegada en el clavegueram s'uniran les aigües residuals urbanes i seran tractades conjuntament a la depuradora municipal. A major proporció d'aigües urbanes més fàcil serà la degradació de l'efluent industrial. Tot i així, la major part de colorants són difícils de degradar i per aquesta raó, moltes depuradores municipals rebutgen efluents amb colors intensos. Quan això succeeix, la indústria ha de dur a terme l'eliminació del color abans del vessament.

En canvi, si la fàbrica es troba fora de la població i l'aigua es descarrega a riu o mar, vessament continental, l'aigua ha de ser sotmesa a un ampli procés per assolir els límits de qualitat requerits. Això implica que, a més dels tractaments primaris (separació de grans sòlids i homogeneïtzació), s'ha de dur a terme un tractament secundari, generalment processos fisicoquímics o biològics per a eliminar la major part de matèria orgànica dissolta.

Els tractaments fisicoquímics i biològics són els més utilitzats per al tractament d'aigües residuals tèxtils. Els fisicoquímics són molt eficaços i proporcionen una bona eliminació del color, però tenen com a principal inconvenient, la producció de fangs, els quals requereixen un tractament addicional per a la seva eliminació. Per altra banda, els tractaments biològics són en general més econòmics i més eficients per a l'eliminació de DQO i DBO. No obstant, presenten una eliminació del color insuficient. Aquest factor junt amb la necessitat de complir la legislatura cada vegada més estricta, fa que s'hagi de recórrer a altres tipus de tractaments.

Existeixen diferents tècniques de a decolorar efluent tèxtil, entre les quals destaquen l'adsorció sobre carbó actiu (Martin i col., 2003), els processos de coagulació floculació (Golob i col., 2005) com a tractament terciari, el tractament amb ozó (Arslan-Alaton i col., 2002) i els processos de membrana (nanofiltració i osmosi inversa) (K. I., 2002 i Marcuccu i col., 2002).

Els processos de membrana s'han anat implantant al llarg dels últims anys i avui dia és habitual el seu ús per a la purificació d'aigua potable, la decoloració i l'eliminació de microcontaminants.

### **Normativa d'abocaments d'efluents tèxtils**

Els diferents Estats s'han vist obligats a introduir el factor ambiental dins de les seves polítiques degut a les problemàtiques de la contaminació del medi ambient. Per tal de garantir una solució a aquest problema, les normes específiques d'abocaments segueixen quatre nivells diferenciats i jeràrquicament distribuïts. El primer nivell és el de la Unió Europea (UE), que és el que dicta les directrius oficials que han de complir tots els Estats membre, el segon nivell és l'estatal, el tercer són les Comunitats Autònomes i finalment, hi ha els organismes locals i els municipis.

Les legislacions referents a la qualitat de l'aigua i el medi ambient han de considerar els següents aspectes fonamentals (Hernández, 2001):

**I. Conservació dels recursos**

- Aigües superficials
- Aigües subterrànies
- Cursos d'aigües navegables
- Cursos d'aigües no navegables

**II. Garantir la salut pública**

- Protecció sanitària de l'aigua i els aliments
- Protecció contra la contaminació

**III. Garantir la vida de la fauna i la flora**

- Protecció de la qualitat de l'aigua
- Protecció contra la contaminació

**IV. Ubicació adequada de les indústries i activitats incòmodes, insalubres i perilloses i d'aquelles la contaminació de les quals no és coneguda.**

*LEGISLACIÓ EUROPEA*

La Directiva Marc de l'Aigua (DMA) 2000/60/CE és una norma del Parlament Europeu i del Consell de la Unió Europea per la qual s'estableix un marc d'actuació comunitari en l'àmbit de la política d'aigües. És probablement la més ambiciosa y complexa de totes les normes europees relacionades amb el medi ambient.

L'objecte de la present Directiva consisteix en establir un marc per a la protecció de les aigües superficials continentals, les aigües de transició, les aigües costaneres i les aigües subterrànies de manera que es protegeixi el seu estat i el dels ecosistemes i aiguamolls associats i promou un ús sostenible que garanteixi la disponibilitat del recurs natural a llarg termini.

*LEGISLACIÓ ESPANYOLA*

La Llei d'Aigües de l'any 1985 va ser publicada en el Butlletí Oficial de l'Estat el 8 d'agost de 1985 i va entrar en vigor l'1 de gener de 1986, avui dia la regulació vigent ve donada pel Reial Decret Legislatiu 1/2001, de 20 de juliol, pel qual s'aprova el text refós de la Llei d'Aigües.

La Llei estableix que totes les aigües continentals, superficials i subterrànies, són part integrant del domini públic hidràulic. D'aquesta manera, els particulars només adquireixen el dret d'aprofitament, no la propietat de l'aigua, excepte els drets adquirits a l'empara de la legislació anterior que considerava les aigües subterrànies com a propietat de l'amo del predi on es trobaven. La seva assignació i ús requereix doncs prèvia concessió administrativa i la seva assignació correspon a l'Administració, sense que intervingui el mercat.

En el cas de Catalunya, l'entitat gestora és l'Agència Catalana de l'Aigua (ACA). Encara que cada comunitat autònoma especifica els seus límits d'abocament, existeixen uns paràmetres i certes substàncies prohibides comunes. La legislació espanyola està definida per diferents decrets aplicables en funció del destí de l'abocament. Existeix una normativa concreta per aquells abocaments directes o indirectes a lleres públiques (rius, llac, basses...) i subsòl, una altra que especifica pels abocaments al mar, i finalment la normativa referent a la regulació d'abocaments a sistemes de tractament d'aigües residuals.

#### *LEGISLACIÓ CATALANA*

El Decret 130/2003, del 13 de maig, per el qual s'aprova el Reglament dels serveis públics de sanejament DOGC núm. 3894, 29.05.2003 dóna compliment d'ordenació, gestió i tributació de l'aigua a Catalunya. En aquest Decret s'estableix un control de la contaminació en origen on es prohibeixen o limiten les descàrregues de substàncies en vessaments.

Les aigües residuals que no compleixin les limitacions d'abocament que s'estableixen en aquest Reglament, han de correspondre a un tractament previ per a l'usuari. També queda prohibit utilitzar el factor de dilució per poder aconseguir els nivells d'emissió permesos.

El Decret classifica les substàncies abocades en prohibides o limitades. Les llistes referents a les substàncies prohibides i als paràmetres contaminants tractables i difícilment tractables es troben a l'Annex 1.

Els organismes locals i municipals poden limitar encara més aquests límits, tenint en compte les situacions particulars de les conques on s'aboquen.

## **2. OBJECTIUS**

L'objectiu principal plantejat en aquest treball final de màster d'Enginyeria Ambiental és l'estudi de la recuperació de la salmorra en la tintura del cotó amb colorants reactius mitjançant la nanofiltració. Aquest objectiu general es concreta en els següents objectius específics:

- Explicar el funcionament i les característiques principals dels processos de membrana.
- Comparar dos tipus de membranes de nanofiltració, HydraCoRe50 (HC50) i ESNA3.
- Avaluar els rendiments d'eliminació del color i recuperació de la salmorra en funció dels efluents estudiats i de les membranes utilitzades.
- Reutilització dels efluents tractats en noves tintures i avaluació de la qualitat d'aquestes.

### 3. INTRODUCCIÓ TEÒRICA. PROCESSOS DE MEMBRANA

Una membrana pot definir-se com un film prim (fi) que separa dues fases i actua com una barrera selectiva al transport de matèria (AWWA, 1996). Els processos de membrana es dissenyen per a realitzar separacions físiques i fisicoquímiques, que en les darreres dècades estan experimentant un important desenvolupament en aplicacions per al tractament d'aigua d'abastiment domèstic i industrial i en el tractament d'aigües residuals (Judd, 2003a).

*Taula 1. Processos de membrana (CITME, 2006)*

Processos de membrana	Objectiu habitual	Força impulsora
<b>Microfiltració (MF)</b>	Eliminació de sòlids en suspensió, inclosos microorganismes	Diferència de pressió transmembrana
<b>Ultrafiltració (UF)</b>	Eliminació de molècules llargues dissoltes i partícules col·loïdals	
<b>Nanofiltració (NF)</b>	Eliminació selectiva de ions multivalents i certes molècules carregades o polars	
<b>Osmosi inversa (RO)</b>	Eliminació de ions inorgànics	
<b>Pervaporació (PV)</b>	Extracció selectiva de molècules gasos i/o soluts volàtils	
<b>Transferència de gas (GT)</b>	Transferència de molècules de gas a l'aigua o fora	
<b>Electrodialisi (ED) i diàlisi (DIA)</b>	Extracció selectiva de ions de l'aigua i/o concentració d'aquesta aigua en l'aigua de rebuig	Diferència de potencial elèctric transmembrana

La utilització de membranes presenta avantatges respecte a altres tècniques de tractament:

1. La separació es produeix en la mateixa fase, el qual resulta energèticament favorable respecte a la destil·lació.
2. No es produeix acumulació, o es produeix en petit grau, pel qual la unitat pot funcionar en continu sense necessitat de cicles de regeneració, a diferència dels processos d'adsorció.
3. No es requereix addició de reactius, o en molt poc grau, a diferència dels processos convencionals de clarificació, que normalment requereixen de l'addició de coagulants i floculants.

Les membranes s'utilitzen en tractaments d'aigües residuals i industrials per a l'obtenció d'efluents filtrats d'alta qualitat de forma prèvia al seu abocament al medi natural, o per a diverses aplicacions en reutilització d'aigua (Dar Lin, 2007). La simplicitat inherent a la tecnologia de membranes, la provisió de dissenys modulars que puguin gestionar volums d'alimentació a escala industrial, que treballin a temperatures moderades sense canvis de fase, i el no precisar d'additius en el tractament són alguns dels aspectes positius de les tècniques de membrana. A més, no es produeixen contaminants per reaccions secundàries i els rendiments de retenció en condicions experimentals diferents permeten escalar aquest tipus de solucions en la indústria tèxtil. En els aspectes negatius trobem el problema d'embrutiment de les membranes i els costos de reemplaçament de membranes, que es poden mitigar amb una bona selecció de procés i adequades pràctiques de neteja (Dasgupta i col., 2015).

En indústries com la tèxtil, se solen consumir grans quantitats d'aigua. En molts casos aquesta aigua és agafada de rius o de fonts subterrànies, en altres, el subministrament d'aigua de consum industrial és del servei públic d'abastiment. En el cas d'aportament directe des de les fonts naturals, la utilització de membranes com a etapa de tractament proveeix garanties a l'aigua d'ús industrial, mentre que en el cas del subministrament d'aigua municipal, la utilització de membranes com a part de tractament d'aigües residuals pot permetre la generació d'una línia de reutilització d'efluent industrial (CITME, 2006). La utilització de tecnologies de membrana ha canviat de forma molt marcada en els últims temps, passant d'èpoques en les quals tan sols semblaven ser viables per a corrents de processos individuals, on es redueix la variabilitat en la composició i/o en casos on tant les autoritzacions d'abocament siguin tant exigents (i

per tant els costos d'abocaments siguin alts) o l'efluent tractat tingui un valor afegit. Això feia viable el seu ús en tractaments de tintura amb recuperat de productes.

Tenint en compte que la major part de les operacions de procés de la indústria tèxtil són en batch, es troben àmplies variacions en la qualitat de l'efluent. La selecció de l'estratègia més correcta per a reduir la contaminació de l'efluent no és directe i s'ha d'abordar cas per cas. No obstant, existeixen alguns punts en comú (Judd, 2003b).

- La reutilització es veu facilitada per la segregació de corrents residuals
- Les tecnologies de membrana ofereixen les millors garanties, de tots els possibles candidats, a l'hora d'obtenir un efluent de qualitat independentment de la qualitat de l'aigua d'alimentació.

La naturalesa de la membrana modificarà les velocitats de pas de les substàncies dissoltes en l'aigua, a través d'ella, aconseguint d'aquesta manera un flux de permeat amb una concentració de contaminants que compleixi les normatives de l'ús que se li pretengui donar i, en el cas de la filtració tangencial, un flux de retengut amb una alta concentració de contaminants que serà necessari tractar abans del seu abocament.

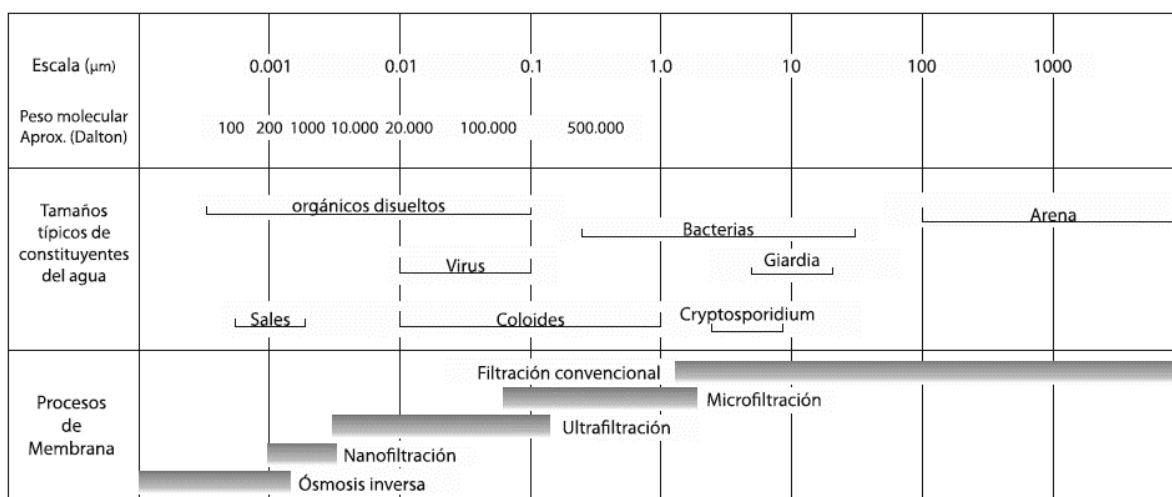


Figura 1. Guia d'aplicació de processos de filtració en membrana a pressió (Bergman, 2005)

### 3.1. Configuracions i mòduls de membrana

La unitat d'operació en la qual es disposen les membranes per a la seva utilització es denomina mòdul. Aquesta unitat de treball consta de membranes, estructures de suport de la pressió, les portes d'entrada d'alimentació i sortida de concentrat i de punts d'extracció del permeat (AWWA i col., 1996).



Les membranes poden fabricar-se en forma de làmines planes, tubulars o del tipus anomenat fibra buida (en castellà, *fibra hueca* i en anglès, *hollow fiber*). Les fibres buides es disposen en mòduls compactes amb una major superfície filtrant que els mòduls de làmines planes i de membranes tubulars, permetent separacions més eficients. La utilització de membranes a escala industrial ha estat condicionada pel desenvolupament de materials per a la seva fabricació que permetin separacions eficients i la seva disposició en configuracions o mòduls, de fàcil instal·lació i substitució, que puguin agrupar-se per aconseguir superfícies filtrants de centenars i milers de metres quadrats, ocupant volums acceptables. En l'actualitat, les configuracions amb les quals es presenten les membranes són:

### 3.1.1. Cartutxos de membranes

On les membranes, convenientment plegades, s'enrotllen al voltant del col·lector de permeat, empaquetant-se en una carcassa de 25 cm de longitud i 6 cm de diàmetre (Figura 2) que es disposen en línia amb el flux que es desitja tractar (alimentació), quedant els contaminants retinguts en la membrana, que finalment genera un efluent depurat (permeat). En aquestes disposicions s'aconsegueixen desenvolupaments superficials de l'ordre  $0,3 \text{ m}^2$ . Els cartutxos de membranes són d'un sol ús.

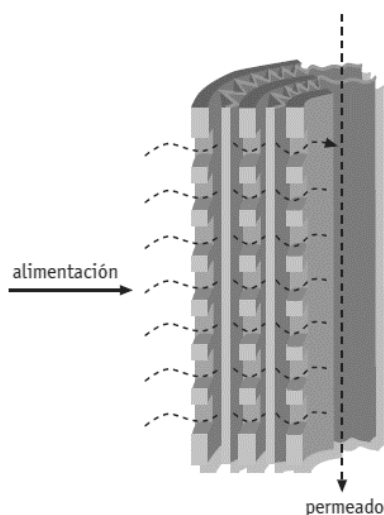


Figura 2. Membrana en cartutx (CITME, 2006)

### 3.1.2. Mòduls tipus placa-bastidor

Tenen una disposició similar als filtres-premsa. Les membranes es disposen en bastidors separats per plaques. L'alimentació, impulsada per una bomba, circula entre les

membranes de dues plaques adjacents, concentrant-se en contaminants conforme passa el flux de permeat a través de les parets de les membranes (Figura 3). La densitat de compactat de les unitats de placa-bastidor és de 100-400 m<sup>2</sup>/m<sup>3</sup>. Són fàcilment desmuntables per a la seva neteja i recanvi (AWWA, i col., 1996; CITME, 2006).

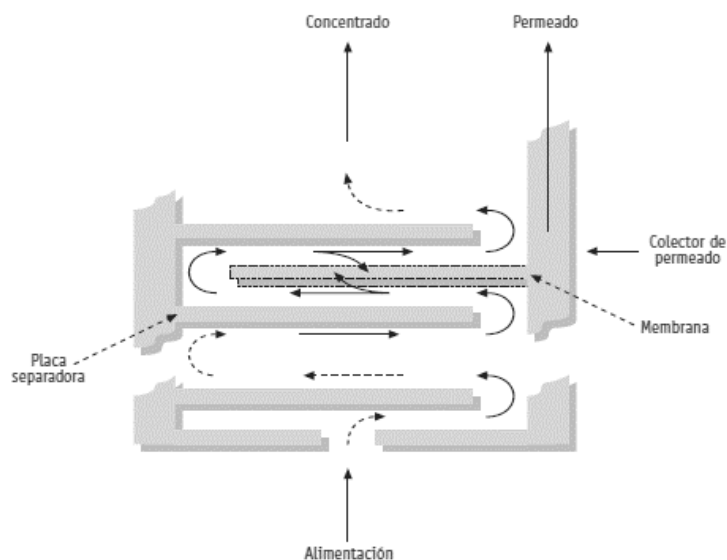


Figura 3. Esquema d'un mòdul tipus placa-bastidor (CITME, 2006)

### 3.1.3. Mòduls de membranes tubulars

Constituïts per carcasses cilíndriques d'acer inoxidable o PVC, que contenen un nombre variable de membranes tubulars (de 3 a 151). L'alimentació es bombeja per l'interior de les membranes, produint-se un flux lateral de permeat a través de les parets. La carcassa té els dispositius adequats per a recollir els fluxos de permeat i concentrat fins a 19 canals de flux en paral·lel. Les membranes tubulars estan constituïdes per un suport porós de paper o fibra de vidre sobre el qual es disposa la superfície filtrant. També es construeixen amb materials ceràmics.

Els mòduls tubulars solen tenir longituds de 13 a 20 cm, amb 4 a 6 membranes de 0,5 a 4 cm de diàmetre, col·locades en el seu interior. La velocitat de circulació de l'alimentació per l'interior de les membranes és de 2 a 6 m/s, el qual es tradueix en pèrdues de càrrega de 14 a 21 kPa per mòdul. El consum d'energia de les plantes que utilitzen aquest tipus de mòduls és de l'ordre de 0,8 a 2,5 kWh/100 L de permeat. Els mòduls de membranes tindran una àrea superficial total de 0,2 a 7,4 m<sup>2</sup>. Aquests mòduls

no necessiten una prefiltració fina d'alimentació i són de fàcil neteja. Estan particularment ben adaptats per al tractament de fluids molt viscosos. El seu inconvenient principal és que tenen una baixa densitat de compactació, fet que incrementa el cost d'inversió.

#### **3.1.4. Mòduls de membranes enrotllades en espiral**

Estructura de dues membranes planes tancant un full flexible porós (col·lector de permeat), segellat per tres dels seus cantons. El cantó obert està connectat i enrotllat sobre un tub perforat que transporta el permeat. Les parets exteriors de la membrana, que formen les espirals, es troben separades per estructures buides (espaiadors) que permeten que l'alimentació transcorri a través d'elles i que el permeat flueixi, lateralment, a través de les parets de les membranes. Aquests mòduls solen tenir 20 cm de diàmetre i 100 cm de llarg (fins diàmetre de 30 cm i longitud de 150 cm) amb varies membranes enrotllades que proporcionen una superfície de membrana de 1 a 2 m<sup>2</sup> (Figura 4). En un sol recipient cilíndric de pressió poden inserir-se diversos elements (de dos a sis). Aquests són molt més compactes (de 700 a 1000 m<sup>2</sup>/m<sup>3</sup>) i produeixen una pèrdua de càrrega menor que els mòduls de placa-bastidor. El mòdul d'enrotllament espiral és, però, sensible a l'obstrucció degut a l'espaiador, i no poden utilitzar-se directament amb aigua tèrbola sense pretractament.



*Figura 4. Membrana enrotllada en espiral (CITME, 2006)*

#### **3.1.5. Mòduls de membranes tipus fibra buida**

Existeixen en el mercat mòduls de mides molt diferents, amb longituds que solen anar de 30 a 210 cm i diàmetre entre 63 i 250 mm on es poden arribar a allotjar 4.400.000 membranes del tipus fibra buida (Johnson & Busch, 2009). Les fibres buides són

estructures tubulars amb 85 i 4200 micres de diàmetre extern i de 40 a 900 micres de diàmetre intern (Fariñas I., 1999; Simpson Env. Corp., n.d.). La majoria d'elles són de tipus anisòtrop, on l'estructura responsable de la separació es disposa a la superfície externa o interna de la fibra. La densitat de l'empaquetat és inversament proporcional al diàmetre, pel que aquestes unitats són molt compactes. Bàsicament existeixen dues configuracions, atenent a que l'alimentació circuli per l'interior o l'exterior de les fibres. Les velocitats de treball en mòduls de fibra buida són normalment baixes i els mòduls poden operar fins i tot sense circulació (mode final cec o *dead end*). La caiguda de pressió en aquest tipus de mòduls és de 0,7 bar – 70 bar, segons el tipus d'aplicació (CITME, 2006).

Un altre avantatge que ha portat a l'èxit de les fibres buides de UF i MF en el tractament d'aigua, és la capacitat d'escombrat degut a que les fibres són autosuportables. En la UF, l'escombrat es realitza sometent el permeat a una pressió major que la d'alimentació. El canvi de direcció del flux a través de la paret de la fibra, fa possible desprendre la capa de partícules dipositada en la superfície. Aquesta capa es transporta així fora del mòdul pel flux circulant que travessa. En MF, degut a les grans dimensions dels porus, pot utilitzar-se l'escombrat per aire.

## **3.2. Fonaments dels processos de membranes**

### **3.1.6. Tipologies d'operació**

#### *3.2.1.1. Filtració en línia*

Les membranes es disposen en la línia de flux de l'efluent que es desitja tractar (alimentació), quedant les partícules contaminants retingudes a l'interior de les membranes generant-se un corrent depurat (permeat). Les membranes utilitzades són de tipus *filtre profund*, disposades en cartutxos (Figura 5).

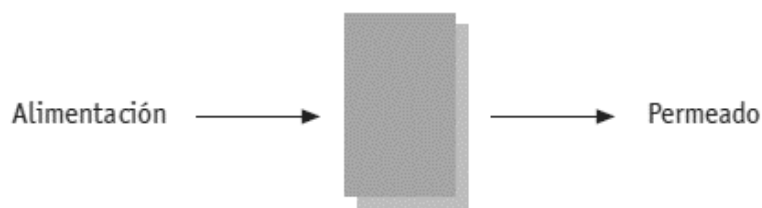


Figura 5. Esquema de filtració en línia (CITME, 2006)

#### 3.2.1.2. Filtració tangencial

L'efluent que es desitja tractar es fa circular tangencialment a la membrana. Els contaminants quedaran a la superfície de la membrana, sent arrossegats pel flux tangencial, evitant-se l'embrutiment de la membrana. Aquesta forma d'operar genera dos corrents o fluxos a partir de l'alimentació: *concentrat*, amb una concentració de contaminants major que en l'alimentació, i *permeat*, amb una concentració de contaminants que fa possible el seu vessament o reutilització. Les membranes utilitzades són de tipus *tamís denses* (Figura 6).

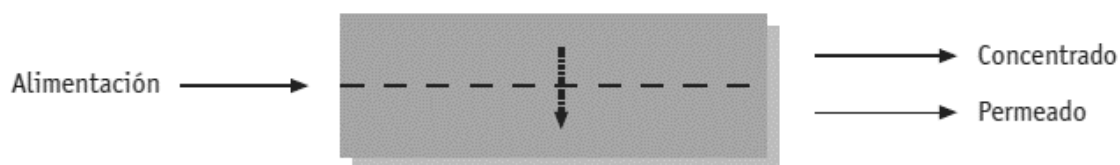


Figura 6. Filtració tangencial (CITME, 2006)

#### 3.2.1.3. Definició d'osmosi i osmosi inversa

L'osmosi és el procés que té lloc quan una membrana, amb permeabilitat selectiva a l'aigua, separa dues solucions salines aquoses de diferent concentració, que es troben a la mateixa pressió i temperatura. De forma natural l'aigua passa de la solució més diluïda a la més concentrada a través de la membrana. El fenomen cessa quan l'augment de pressió hidrostàtica, en el costat de la membrana de la solució més concentrada, suposa una resistència suficient per a impedir el pas de l'aigua provinent de la solució diluïda. La diferència de pressió entre les dues solucions quan s'assoleix aquest estat d'equilibri es denomina diferència de pressió osmòtica transmembrana ( $\Delta\pi$ ). Si el que es pretén és invertir el flux d'aigua generat per l'osmosi, es necessita aplicar, en el costat de la solució concentrada, una pressió que origini una diferència de pressió transmembrana ( $\Delta p$ ) superior a la pressió osmòtica. D'aquesta manera s'aconsegueix que el flux d'aigua sigui

en el sentit de la solució concentrada a la solució diluïda (RO), obtenint aigua dessalada, a partir de solucions aquoses salines, de qualitat suficient per a ser utilitzada en el consum humà o en altres aplicacions.

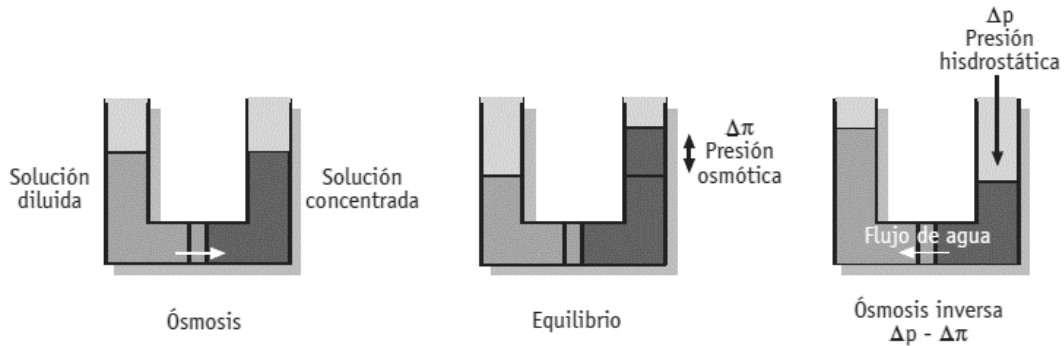


Figura 7. Osmosi i osmosi inversa (CITME, 2006)

El flux d'aigua ( $J_w$ ) dessalada és funció de les propietats selectives de la membrana i de les causes que el produeixen: diferència de pressió transmembrana ( $\Delta p$ ) i diferència de pressió osmòtica ( $\Delta \pi$ ) transmembrana, segons l'expressió:

$$J_w = A(\Delta p - \Delta \pi) \quad \text{Equació 1}$$

On el coeficient de proporcionalitat  $A$  és la constant de permeabilitat de l'aigua.

Tot i que serà menor que  $J_w$ , també hi haurà un flux de sal de la solució concentrada a la diluïda, que s'estimarà segons l'equació 2:

$$J_i = B(C_{if} - C_{iw}) \quad \text{Equació 2}$$

Sent ( $C_{if}-C_{iw}$ ) la diferència de concentracions de la sal en la solució concentrada (alimentació) i el permeat, la força impulsora del flux, i  $B$  el coeficient de permeabilitat de la sal.

La diferència de pressió transmembrana ( $\Delta p$ ), la temperatura ( $T$ ) i la concentració salina de l'alimentació ( $C_{if}$ ) condicionen els paràmetres més importants del procés: el flux de l'aigua ( $J_w$ ) i el coeficient de rebuig ( $R$ ). En termes generals i per a una alimentació amb una concentració de sal determinada, l'increment de la diferència de pressió transmembrana manté una relació lineal amb l'augment de flux d'aigua. L'augment de la pressió transmembrana també provoca un augment del coeficient de rebuig, tot i que en aquest cas l'increment de  $R$  té un valor asimptòtic, generalment superior al 99%.

L'augment de la concentració de la sal a l'alimentació, a una  $T$  i  $\Delta_p$  determinades, provoca una disminució del flux d'aigua, ja que augmenta la diferència de pressió osmòtica transmembrana, disminuint la força impulsora ( $\Delta_p - \Delta\pi$ ) que el general. En quant al coeficient de rebuig, aquest també disminueix degut a l'augment de la força impulsora ( $C_{if} - C_{iw}$ ) que afavoreix el flux transmembrana de la sal. La temperatura té una relació més complexa amb  $R$  i  $J_w$ . El seu increment provoca una disminució del coeficient de rebuig i un augment del flux d'aigua, ja que tant el coeficient  $A$  com el  $B$  augmenten amb ella. (CITME, 2006).

### 3.1.7. Factors que redueixen les prestacions de les membranes

El bon funcionament d'una membrana s'aconsegueix quan es manté el flux de permeat ( $J_w$ ) i el coeficient de rebuig ( $R$ ) dins les condicions de disseny de la operació, és a dir, sense grans modificacions en la diferència de propietat (pressió, potencial elèctric) que genera el flux de permeat.

El coeficient de rebuig ( $R_i$ ), d'un component  $i$  que es desitja excloure del permeat, és una forma d'estimar el grau de separació aconseguit per la membrana. Es defineix com la diferència respecta a la unitat de la raó entre les concentracions del component  $i$  en el permeat ( $c_{ip}$ ) i en l'alimentació ( $c_{if}$ ).

$$R_i = 1 - \frac{c_{ip}}{c_{if}} \quad \text{Equació 3}$$

#### 3.2.1.4. Polarització de la concentració

Es produeix en aquells processos que operen amb la forma de filtració tangencial, com és el cas de la osmosi inversa i la ultrafiltració. En les condicions de treball d'aquests processos és difícil evitar que els components de l'alimentació rebutjats per la membrana no s'acumulin a la seva superfície. El resultat és la creació de gradients de concentració (polarització de la concentració) en el costat de l'alimentació, que poden disminuir l'eficiència de separació de la membrana i el flux de permeat. La figura 8 representa la situació en la qual un component  $i$  de l'alimentació, que és rebutjat per la membrana, s'acumula en la seva superfície, creant-se un gradient de concentració localitzat en una pel·lícula d'espessor  $\delta$ , pròxim a la membrana.

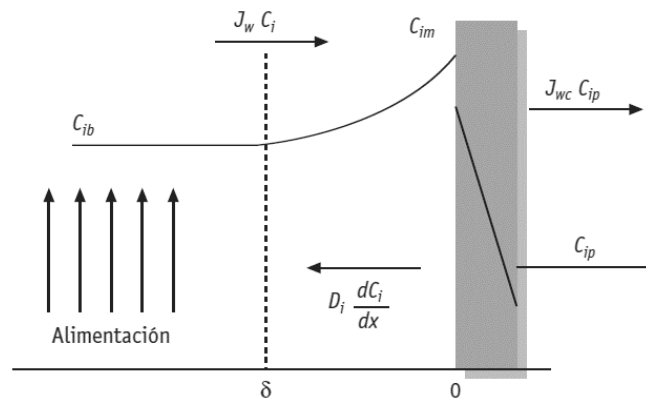


Figura 8. Creació de gradients de concentració (CITME, 2006).

Una elevada polarització de la concentració augmentarà la pressió osmòtica en el costat de l'alimentació, el qual també contribuirà a la disminució del flux de permeat. A més, si la concentració  $c_{im}$  és elevada s'afavorirà la difusió del component  $i$  a través de la membrana, el que significaria una disminució del coeficient de rebuig. Aquesta manera de mal funcionament de la membrana depèn de les condicions d'operació i no del temps d'utilització de la membrana. La manera més senzilla d'evitar la polarització és augmentant la velocitat de pas de l'alimentació, de tal manera que les turbulències generades arrosseguin les substàncies dipositades en la superfície de la membrana.

#### 3.2.1.5. Embrutiment

L'embrutiment de la membrana és degut a la presència en l'alimentació de substàncies que poden interaccionar amb ella, adsorbint-se i/o precipitant en la seva superfície o penetrant en el seu interior, en el qual són adsorbides en les parets dels porus, reduint el diàmetre de pas d'aquests. La conseqüència de l'embrutiment és una disminució del flux de permeat, degut a una major resistència de la membrana. Un augment progressiu de la diferència de pressió transmembrana, amb la intenció de mantenir el flux de permeat, accelerarà el procés d'embrutiment, podent arribar a una situació irreversible de taponament de la membrana, el qual faria necessària la seva substitució.

Aquesta forma de mal funcionament és dependent del temps de treball de la membrana. La manera de corregir-lo dependrà de les característiques de l'embrutiment. Així doncs, en el cas d'embrutiment a la superfície, un canvi en la direcció del flux, en intervals de temps definits o en forma de polsos, pot ser suficient per a eliminar el problema. En



altres situacions com embrutiment a l'interior de la membrana o deposicions persistents en la superfície, serà necessària la utilització de productes químics de neteja.

La millor manera de retardar els problemes d'embrutiment és preveient-los identificant les causes que el produeixen. A vegades això és possible amb petites modificacions en les maneres d'operar, com optimitzar la diferència de pressió de treball per a retardar el taponament dels porus, operant a pressions menors que les de flux de permeat màxim però suficients per a que la relació flux de permeat-temps d'utilització de la membrana sigui avantatjosa; determinar si els processos d'adsorció son pH dependents, i si aquest és el cas, optimitzar el pH de treball; determinar el tipus de pretractament que podrien fer-se en les membranes per a millorar el seu comportament a l'embrutiment, etc.

### **3.3. Ultrafiltració (UF)**

En la ultrafiltració les membranes actuen com a tamisos moleculars. La relació mida de substàncies contaminants/distribució de mida de porus permet l'exclusió de contaminants en el permeat. Així, les substàncies més grans que la major grandària dels porus seran totalment rebutjades per la membrana, i les substàncies que la seva mida estigui compresa entre la major i menor mida de porus seran parcialment rebutjades.

Tot i que els processos d'ultrafiltració es basen en el mateix principi que la filtració clàssica: separació mecànica de partícules mitjançant un tamís, s'ha de ressaltar que aquesta només és aplicable a suspensions, mentre que en la ultrafiltració, l'exclusió de partícules per la membrana té lloc en el cas de dispersions col·loïdals i solucions.

#### **3.1.8. Descripció del procés d'ultrafiltració (UF)**

La ultrafiltració utilitza diferències de pressió transmembrana (TMP) de 100 a 800 kPa, amb un interval de mida de porus de 10 Å a 1000 Å, podent realitzar separacions de microsoluts com col·loïdes i macromolècules. La manera habitual de classificar aquestes membranes és mitjançant el pes molecular de tall (*cut-off molecular weight*), definit com el pes molecular de les proteïnes, de tipus globular, que la membrana pot separar en un 90 %. L'interval de pesos moleculars de tall de les membranes d'ultrafiltració és de 10 kD a 900 kD.

A l'hora d'escollir la membrana més adequada, a més del pes molecular de tall, s'han de tenir en compte certes característiques físiques de les macromolècules com la linealitat

i rigidesa. Macromolècules lineals i flexibles poden travessar membranes de pes molecular de tall molt inferior al seu pes molecular. El pH del medi és un altre factor que també pot modificar el procés d'ultrafiltració.

La durada mitjana de les membranes d'ultrafiltració és de l'ordre de 2 – 3 anys. Les membranes se solen disposar en mòduls de tipus placa-bastidor, tubular, de membrana enrotllada en espiral o de tipus fibra buida.

Degut a que mitjançant la UF se separen partícules relativament grans (macromolècules i col·loïdes) amb valors de coeficients de difusió petits, es pot arribar a alts valors de polarització de la concentració, creant-se un gel adjacent a la membrana que pot reduir en segons el flux de permeat.

L'eliminació de les substàncies que habitualment embruten les membranes d'ultrafiltració (restes de dispersions col·loïdals i materials gelatinosos) es duu a terme mitjançant cicles de neteja amb una freqüència i durada que dependrà de l'operació de separació que s'estigui realitzant.

Hi ha dues tipologies bàsiques de processos d'UF utilitzats en tractament d'aigües; els sistemes a pressió, on les membranes s'encapsulen en càmeres a pressió, i sistemes al buit, on les membranes estan submergides o immerses en tancs.

### **3.1.9. Aplicacions de processos d'ultrafiltració en tractaments d'efluents tèxtils**

Els processos de membranes d'ultrafiltració tenen aplicacions limitades en la indústria tèxtil, principalment degut a que els pesos moleculars dels tints presents en els vessaments altament colorats de la indústria tèxtil són molt menor que el pes molecular de tall (PMC) de les membranes d'UF. Conseqüentment, el rebuig de tint aportat per un procés d'UF senzill no supera el 90 %, tot i que s'han registrat bons resultats d'eliminació de tint i DQO en el cas de membranes d'UF hidrofòbiques, com polièter-sulfones, i fluorurs de polivinilidè (PVDF). L'aigua reutilitzada per mitjà d'UF pot ser utilitzada només en processos subsidiaris de la indústria tèxtil com els aclarits i rentats. Tot i això, no és una aigua qualificada per a aplicacions en processos primaris com la tintura de fibres, que precisen d'una aigua d'abastiment tova i neta. La UF s'utilitza habitualment com a pas de pretractament en sistemes que requereixen un alt nivell de purificació; seguit per

altres processos com la nanofiltració o la osmosi inversa que satisfacin les necessitats de qualitat dels processos.

### **3.4. Osmosi inversa i nanofiltració**

La OI i la NF poden descriure's com a processos de difusió controlada en què la transferència de massa d'ions a través de les membranes està controlada per difusió. Conseqüentment, aquests processos poden aconseguir la remoció de sals, patògens, terbolesa, desinfecció de subproductes precursors (SPPs), compostos orgànics sintètics (COS), pesticides i la majoria dels contaminants de l'aigua potable coneguts avui dia.

La majoria dels gasos dissolts, com el sulfur d'hidrogen ( $H_2S$ ) i el diòxid de carboni ( $CO_2$ ), i alguns pesticides passen a través de les membranes d'OI i NF. Tot i això, la tecnologia de les membranes pot utilitzar-se per a tractar el major nombre de contaminants de l'aigua potable, més que qualsevol altre tecnologia de tractament (AWWA, 1996).

La OI és capaç de rebutjar contaminants o partícules amb diàmetres tan petits com  $0,0001\ \mu m$ , mentre que la NF pot rebutjar contaminants de la mida de  $0,001\ \mu m$ .

#### **3.1.10. Característiques dels processos de nanofiltració i osmosi inversa**

Les prestacions de la tecnologia de nanofiltració es troben entre la UF i la OI. Utilitza membranes amb valors de pesos moleculars de tall de 150 Da a 1000 Da i coeficients de rebuig de clorur sòdic de 0,2 a 0,8 %. La NF s'aplica per a tractament d'aigües de concentracions salines de 200 a 5000 mg/L amb pressions de treball de 5 a 10 bars, d'aquí que també es denomini osmosi inversa de baixa pressió. Permet una petita retenció d'ions monovalents, el qual millora el seu comportament en el rebuig i reutilització de solucions de baixa salinitat, mentre que aporta una eliminació propera al 100 % d'ions multivalents, resultant en una alta selectivitat de soluts. El rebuig d'espècies en nanofiltració està governat principalment per repulsió estèrica i de càrrega. Altres avantatges atribuïts a la nanofiltració inclou la seva alta permeabilitat al dissolvent, la retenció de soluts neutres com a molècules orgàniques, amb pes molecular superior a 150 Da, la construcció modular que facilita el seu escalat, la facilitat de neteja química i la capacitat de resistir altes temperatures, fins aproximadament  $70\ ^\circ C$ , el qual

redueix el consum d'energia a l'hora d'escalfar aigua en els processos industrials. (CITME, 2006; Dasgupta i col., 2015).

El procés d'osmosi inversa consisteix en generar, mitjançant una membrana permeable a l'aigua, una solució aquosa amb baix contingut en sal a partir d'una altra amb un alt contingut en sal. És la tecnologia utilitzada per a produir aigua dessalada a partir d'aigua de mar. Igual que en UF, la causa que genera la força impulsora per a aconseguir la separació de la sal és una diferència de pressió transmembrana. En la OI el procés de separació és degut a la diferent solubilitat i difusivitat en la membrana dels components de la solució aquosa. Els valors d'operació de la diferència de pressió transmembrana i concentració de la solució són de 7 a 79 bar i de 200 a 300 ppm, respectivament. (CITME, 2006).

#### **3.1.11. Membranes per a osmosi inversa i nanofiltració**

En OI i NF s'utilitzen membranes denses, anisòtropes, en configuracions del tipus mòduls enrotllats en espiral, de 20 a 30 cm de diàmetre i de 100 a 150 cm de llarg; que es disposen en nombre de 5 a 7 a l'interior de carcasses de plàstic reforçades en mòduls que contenen 1000 unitats. L'elecció del tipus de membrana dependrà de les característiques de l'aigua a tractar, ja que les configuracions amb membranes tipus fibra buida presenten majors problemes d'embrutiment que les configuracions tipus enrotllament en espiral (CITME, 2006).

Les formes de neteja de les membranes estarà en funció de les característiques de l'aigua d'alimentació, del tipus de membrana i de la naturalesa de l'embrutiment. Com a pauta general es pot procedir a alternar períodes d'esbandit de les membranes, fent circular les solucions netejadores a alta velocitat per la superfície de les membranes, amb períodes on les membranes quedin submergides en les solucions netejadores.

Els agents de neteja habitualment utilitzats són: àcids clorhídric, fosfòric o cítric i agents quelants com EDTA, per a eliminar les crostes de precipitats salins, i àcid oxàlic per a eliminar els sediments de ferro; àlcalis combinats amb surfactants per a eliminar microorganismes, sediments i compostos orgànics; i esterilització de les membranes amb solucions de clor per a eliminar microorganismes.

Les successives neteges acaben degradant les membranes. Depenent de l'aplicació, el període de vida garantit pel fabricant sol ser de un a dos anys. Amb un bon programa de neteja, la vida de les membranes es pot prolongar fins a 3 anys, sent improbables períodes de vida de 5 anys. (CITME, 2006).

La utilització de la recirculació en el sistema permet la generació de velocitats molt elevades sobre la superfície de les membranes, reduint-se de forma considerable els fenòmens de polarització i els riscos d'embrutiment, tot això a costa d'un major consum d'energia elèctrica en els bombejos. És una solució que pot resultar adequada amb aigües carregades en sals. (Fariñas, 1999).

### **3.1.12. Aplicacions de processos de nanofiltració en tractaments d'efluents tèxtils**

L'increment de la seva popularitat a través dels anys com una tecnologia simplificada i efectiva per al tractament d'efluents tèxtils pot ser atribuïda a diversos beneficis que confereixen en termes de prevenció de la contaminació, rebuig de contaminants, recuperació i reutilització de tints tèxtils, sals divalents i altres auxiliars químics, recuperació i reutilització de la salmorra. A més, la producció d'un permeat de qualitat permet la reutilització d'aigua en els processos principals de les línies de tintura i acabats (Dasgupta i col., 2015).

Yu i col., (2012), van examinar el comportament de la nanofiltració submergida en solucions aquoses de tints aniònics a través de membranes de fibra buida compostes de capa fina de carboxilmetil cel·lulosa de sodi (CMCNa)/polipropilè. Les membranes de fibra buida són habitualment preferibles a les membranes planes, degut a la seva milloria en quant a eficiència energètica acoblada a un rati superfície/volum alt. Per altra banda, la tecnologia de filtració en membrana submergida aporta avantatges com requeriments de consum energètic i neteja relativament menors que els de filtració tangencial. El percentatge de retenció de colorant (vermell Congo i blau de metil), rebuig de sal, i flux d'aigua en una solució aquosa de 2000 mg/L de vermell Congo i 10.000 mg/L de NaCl van ser 99,8%, menys del 2,0% i 7,0 L/m<sup>2</sup>·h·bar, respectivament. La repulsió electrostàtica entre les molècules de colorant i de la superfície carregada negativament d'aquesta nova tipologia de membranes és considerada com el mecanisme principal a l'hora de manejar la nanofiltració submergida de la solució aquosa de colorant.

En un altre estudi (Bes-Pià i col., 2010) es va avaluar el comportament de sis mòduls de membranes en espiral, a saber TFC-SR2, ESNA, NF270, DS-5 DK, DS-5 DL i Duraslick, en tractament d'efluents tèxtils secundaris. El rendiment de les sis membranes de NF va ser investigat per a un ampli rang de factors volum-concentració (VCF) examinant la variació resultant en tendència a l'embrutiment de les membranes, el flux normalitzat disminuïa de manera proporcional a l'increment en VCF. La càrrega de la membrana de NF té una influència significativa sobre el rebuig de solut i en la reutilització de l'efluent tractat. No obstant això, la major part de les membranes de NF comercials es troben carregades negativament en condicions normals d'operació amb valors baixos del punt de pH isoelectric (Cheng i col., 2012).

## 4. MATERIALS I MÈTODES

### 4.1. Tècniques de caracterització

En aquest apartat s'exposen breument els fonaments teòrics en què es basen les tècniques de caracterització utilitzades en el desenvolupament del present projecte.

#### 4.1.1. Conductivitat

S'ha utilitzat el conductímetre Crison GLP 31 (Figura 9) per tal de mesurar la conductivitat segons els mètodes AWWA i APHA del Standard Methods 21th edition de les dissolucions preparades.



*Figura 9. Conductímetre Crison GLP 31*

#### 4.1.2. pH

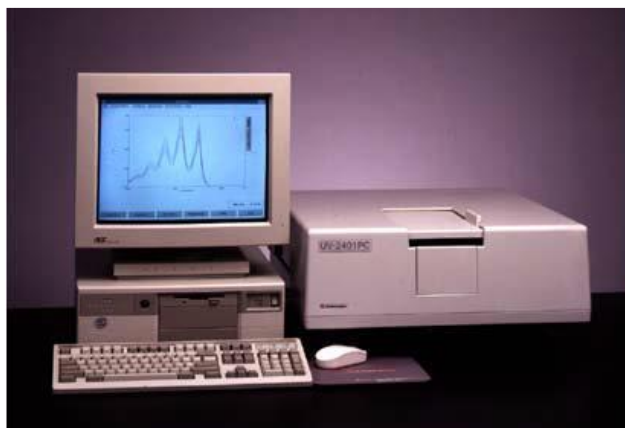
S'ha utilitzat el pH-metre Crison GLP 21 (Figura 10) seguint les instruccions del fabricant per a la lectura del pH dels efluentes estudiats.



*Figura 10. pH-metre Crison GLP 21*

#### 4.1.3. Anàlisi espectroscòpic

L'anàlisi de la decoloració dels efluentes s'ha realitzat amb un espectrofotòmetre UV-visible Shimadzu UV-2401 PC (figura 11).



*Figura 11. Espectrofotòmetre Shimadzu UV-2401 PC*

S'ha determinat el percentatge de decoloració a la longitud d'ona de màxima absorbància de cada colorant a partir de l'absorbància inicial ( $Abs_0$ ) i l'absorbància de les mostres recollides ( $Abs_i$ ), tal i com es mostra a l'equació 4.

$$D(\%) = \frac{(Abs_0 - Abs_t) \times 100}{Abs_0} \quad \text{Equació 4}$$

#### **4.1.4. Clorurs. Cromatògraf iònic**

La cromatografia iònica (CI) és una tècnica de separació en fase líquida. És un mètode eficaç per la separació i determinació de ions basat en l'ús de resines de bescanvi iònic. Quan una mostra passa a través de la columna (fase estacionària), els ions presents a la mostra es separen en funció a la retenció que tenen per aquesta (depenent de la càrrega i el volum de l'ió). Una vegada separats, els diferents ions arriben al detector on es registra una senyal respecte el temps de retenció. Com a resultat s'obté un cromatograma on la posició d'un màxim de senyal (temps de retenció del pic) ens indica l'ió present (anàlisi qualitatiu), i l'àrea d'aquest pic ens indica la seva concentració (anàlisi quantitatiu).

Per a aquest projecte s'ha utilitzat el cromatògraf iònic Dionex ICS-1000 amb detecció de conductivitat tal i com es mostra a la figura 10. La columna utilitzada és la IonPac AS23 4mm per la determinació d'anions, i la fase mòbil és una solució tampó  $Na_2CO_3/NaHCO_3$ .





*Figura 12. CI Dionex ICS 1000*

S'ha utilitzat aquest instrument per determinar la concentració de l'ió clorur ( $\text{Cl}^-$ ) present als diferents efluent estudiats. Aquesta anàlisi ha permès conèixer la concentració d'electròlit ( $\text{NaCl}$ ) que queda a l'efluent tractat i calcular la que s'ha d'afegir a les noves tintures durant el procés de reutilització.

El mètode de valoració amb plata, que és el mètode tradicional, no es pot utilitzar perquè el color de les mostres no permet apreciar el punt final de la valoració.

#### **4.1.5. DQO**

La demanda química d'oxigen (DQO) és un paràmetre que mesura la quantitat de substàncies que són susceptibles de ser oxidades als medis químics on són dissoltes o en suspensió d'una mostra líquida. Aquest mètode ens serveix per mesurar la concentració de matèria orgànica present en les mostres. S'expressa en mil·ligrams d'oxigen diatòmic per litre ( $\text{mgO}_2/\text{l}$ ).

Per realitzar la DQO s'ha utilitzat un reactor d'escalfament d'alumini ISCO Record amb forats ajustats al diàmetre dels tubs d'assaig de cada mostra i una temperatura de treball de  $150^\circ\text{C}$ .



*Figura 13. Digestor ISCO Record amb tubs de digestió*

S'ha determinat la DQO dels efluent a partir de la Norma Europea ISO 77004:2002.

## **4.2. Membranes**

Per a la realització d'aquest projecte s'han utilitzat dues membranes de nanofiltració, Hydracore50 i ESNA 3, de la marca Hydranautics.

### **4.2.1. Membrana Hydracore50**

Hydracore50 és una membrana de nanofiltració que està dissenyada per a retenir espècies orgàniques amb un pes molecular nominal de 1000 Daltons o major. Sol utilitzar-se per a separacions de color i concentració de sucres, salses i extraccions de menjar, entre altres aplicacions.

Les dades de la taula 2 i 3 han estat extretes de les fitxes tècniques d'Hydranautics sota proves test.

*Taula 2. Característiques de la membrana Hydracore50*

<b>Tipus</b>	
Polímer de la membrana	Polyetersulfona
<b>Rendiment</b>	
Flux del permeat	31,0 m <sup>3</sup> /d
Retenció de NaCl	50%
Pes molecular de tall	1000 Daltons
<b>Dades d'aplicació</b>	
Màxima pressió d'aplicació permesa	41 bar
Màxima concentració de clor contínua	10 ppm
Màxima concentració de clor per neteja	100 ppm

Temperatura màxima d'operació	60°C
Rang de pH	2-11
Rang de pH (neteja)	1-12
Màxim flux d'entrada	17 m <sup>3</sup> /h
Màxima terbolesa del flux d'entrada	1,0 NTU
Caiguda de pressió màxima per al contenidor	4 bar

#### 4.2.2. Membrana ESNA3

ESNA3 és una membrana de nanofiltració que està dissenyada per a retenir espècies orgàniques amb un pes molecular nominal de 700 Daltons o major.

*Taula 3. Característiques de la membrana ESNA3*

Tipus	
Polímer de la membrana	Polyetersulfona
Rendiment	
Flux del permeat	36,0 m <sup>3</sup> /d
Retenció de Cl <sup>-</sup>	14%
Pes molecular de tall	700 Daltons
Dades d'aplicació	
Màxima pressió d'aplicació permessa	41,6 bar
Màxima concentració de clor contínua	<0,1 ppm
Temperatura màxima d'operació	45°C
Rang de pH	2-11
Màxim flux d'entrada	17 m <sup>3</sup> /h
Màxima terbolesa del flux d'entrada	1,0 NTU

### 4.3. Plantes de filtració

Per a la realització d'aquest projecte s'han utilitzat dues plantes pilot, una d'ultrafiltració i una de nanofiltració, situades en el Laboratori de Control de la Contaminació Ambiental, a l'edifici INTEXTER del Campus de Terrassa de la Universitat Politècnica de Catalunya.

#### 4.3.1. Planta d'ultrafiltració

La planta d'ultrafiltració (Figura 14) consta d'una membrana de fibra buida amb un diàmetre de porus de 0,04 µm i una àrea efectiva de 0,047 m<sup>2</sup>. Aquesta membrana està

connectada a un difusor d'aire per evitar que les partícules contingudes en les mostres a tractar es quedin retingudes en la membrana.



*Figura 14. Planta d'ultrafiltració*

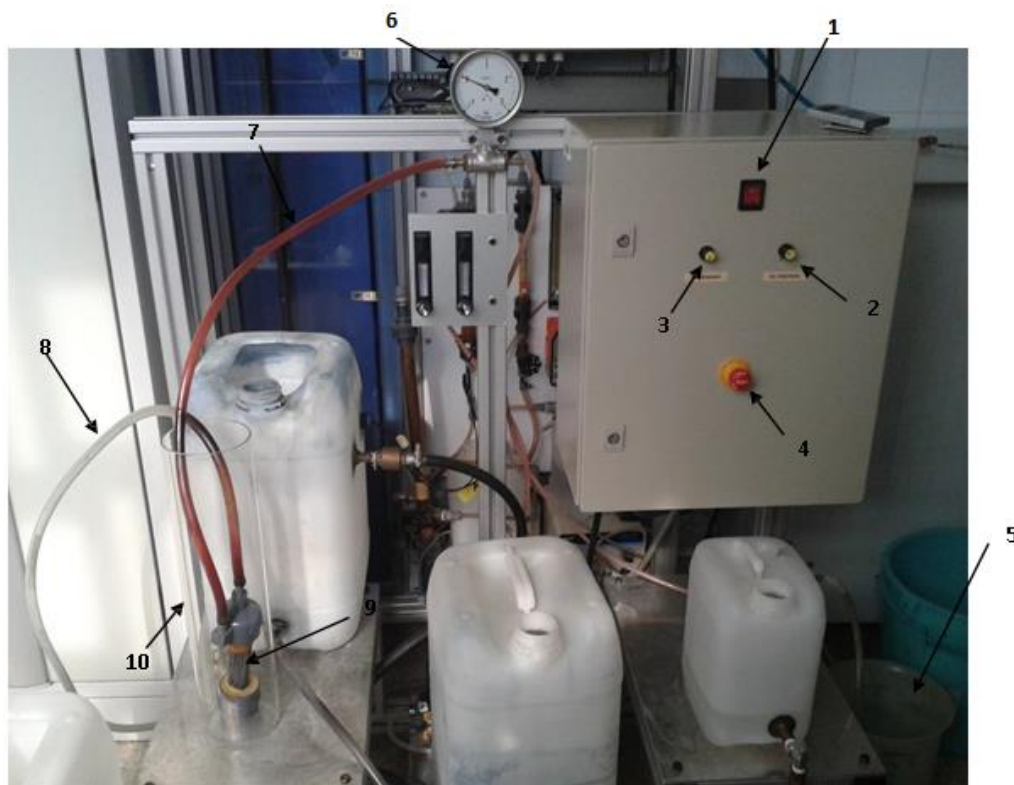
Disposa de dues bombes peristàltiques: una fa circular l'efluent a filtrar a través de la membrana i l'altra realitza el rentat a contracorrent en direcció contrària (Backwash). Amb aquest rentat a contracorrent es neteja la membrana de les impureses. La neteja de la membrana es realitza durant 30 segons amb un cabal de 3 L/h, després de cada 10 minuts de filtratge. Tot el procés opera de manera contínua.

En el procés de filtratge s'ha de controlar el cabal, el qual varia segons la velocitat de bombeig de la bomba. Pot ser regulat mitjançant un botó giratori. S'ha controlat que, durant tot el procés d'ultrafiltració, el cabal fos constant, de l'ordre de 1 L/h, aproximadament. Si sobrepassa aquest límit s'estaria forçant la membrana canviant el seu rendiment.

La pressió també és un paràmetre a controlar. Es pot conèixer constantment mitjançant un manòmetre, el qual mesura la diferència entre la pressió del fluid i la pressió local. Quan es realitza la ultrafiltració la pressió és de l'ordre de -0,2 bars, aproximadament, mentre que en el Backwash la pressió passa a ser positiva passant a 0,1 -0,2 bars.

Després de cada filtració s'ha netejat la planta amb 5 litres d'aigua destil·lada i 30 ppm d'hipoclorit sòdic. Aquest tractament permet deixar el circuit de la planta net i blanqueja la membrana ja que al filtrar els efluents acolorits la membrana agafa color.

Un cop finalitzada la filtració i la neteja, es deixa la membrana submergida en aigua destil·lada, fins a cobrir-la totalment i 5 ppm d'hipoclorit sòdic.



*Figura 15. Esquema planta ultrafiltració*

*Taula 4. Llegenda Figura 15*

Llegenda planta ultrafiltració	
<b>1</b>	Interruptor d'encès/apagat
<b>2</b>	Regulador del cabal de filtratge
<b>3</b>	Regulador del cabal del backwash
<b>4</b>	Interruptor d'apagament d'emergència
<b>5</b>	Permeat final
<b>6</b>	Manòmetre
<b>7</b>	Conducte per on circula el permeat
<b>8</b>	Conducte de l'aire
<b>9</b>	Membrana de fibra buida
<b>10</b>	Recipient de 3 L

#### **4.3.2. Planta de nanofiltració**

La planta pilot de nanofiltració utilitzada és un prototip de laboratori construït per Polymem. La capacitat del reactor és de 500 mL i opera de manera discontinua. Resisteix una pressió de fins a 40 bar i és capaç de mantenir la pressió constant en tot moment, el qual significa que el rebliment de la membrana s'aprecia pel flux de cabal i no per la variació de pressió.

La planta està formada per una base que conté un suport plàstic porós a sobre del qual se situa la membrana de nanofiltració. Aquest suport plàstic té un diàmetre de 90 mm i una àrea de 6361,7 mm<sup>2</sup>. La membrana està protegida per una junta de goma de 70 mm de diàmetre interior, això ens deixa una àrea de membrana de 3848,45 mm<sup>2</sup>, que serà l'àrea real de filtrat.

A sobre de la goma que protegeix la membrana, es col·loca un cilindre d'acer, amb una altra junta de goma a la part superior, i un agitador. Finalment es tanca hermèticament amb una tapa i sis rosques. A la tapa hi trobem la connexió d'aire, un manòmetre i l'entrada d'aigua.



Figura 16. Planta de nanofiltració per peces

Taula 5. Llegenda Figura 16

Llegenda planta nanofiltració	
<b>1</b>	Cilindre del reactor de 0,5 L
<b>2</b>	Agitador
<b>3</b>	Base de la planta
<b>4</b>	Suport porós
<b>5</b>	Sortida del permeat final
<b>6</b>	Entrada de la mostra
<b>7</b>	Conducte d'entrada d'aire
<b>8</b>	Manòmetre
<b>9</b>	Part superior de la planta
<b>10</b>	6 rosques amb les corresponents 6 volanderes
<b>11</b>	Junta de goma de la part inferior del cilindre
<b>12</b>	Junta de goma de la part superior del cilindre

Per a la filtració es col·loca la planta pilot a sobre un agitador magnètic per tal de mantenir la mostra en constant agitació.

El procediment a seguir per a cada assaig és el següent: s'introdueixen 400 mL de l'efluent a filtrar, es connecta el compressor d'aire a una pressió de 8 bar i es recullen

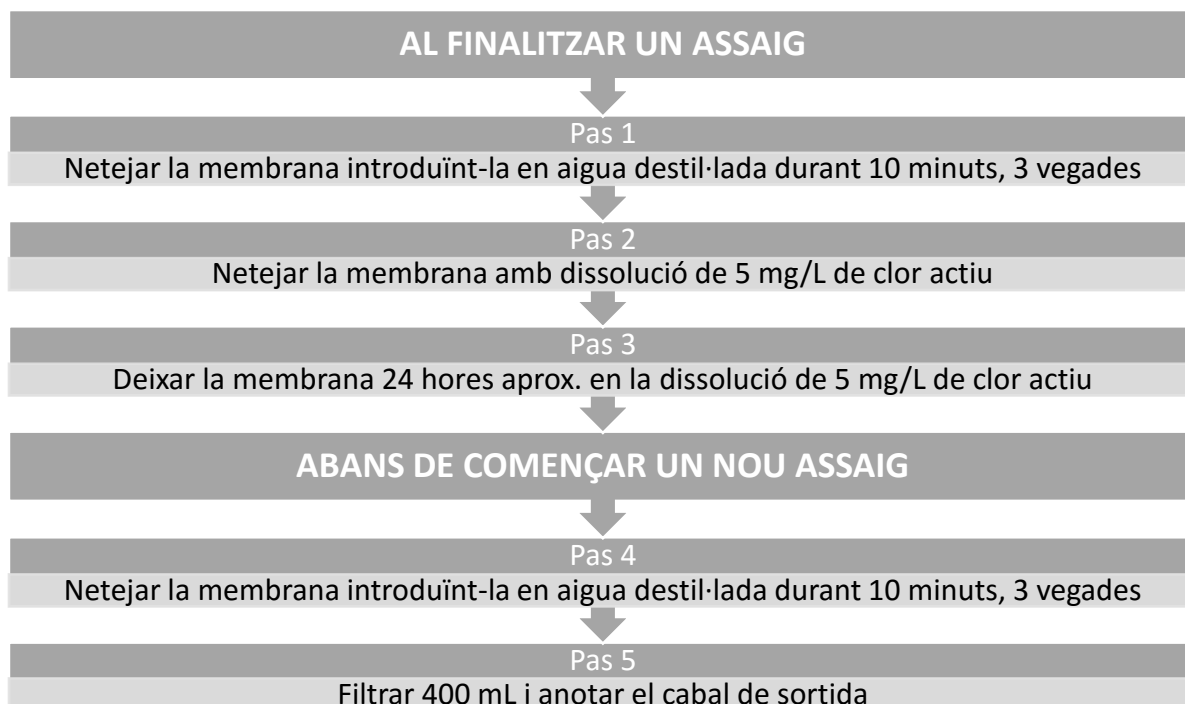
aproximadament 300 mL de permeat. Una vegada s'ha recollit del permeat, es desconnecta l'aire i es despressuritza la planta.



*Figura 17. Planta pilot preparada per a nanofiltrar*

Finalment s'obre i es procedeix al procés de neteja. Abans de començar qualsevol assaig es segueix el mateix procés. El procés de neteja s'explica a l'esquema 1.





*Esquema 1. Procés de neteja de la membrana*

#### **4.4. Tintura de cotó amb banys regenerats**

##### **4.4.1. Preparació de l'aigua nanofiltrada per a la seva reutilització**

Després del procés de nanofiltració s'han de controlar una sèrie de paràmetres sobre l'aigua per tal de restablir les condicions adequades per a realitzar noves tintures.

pH:

L'aigua residual de tintura presenta un pH força bàsic que s'ha d'ajustar a 7 ja que cal començar el procés de tintura en un medi neutre. Per ajustar el pH en primer lloc s'utilitza HCl concentrat substituint-lo després per una solució més diluïda quan ens apropem a la neutralitat.

VOLUM D'AIGUA RESIDUAL RECUPERADA:

L'objectiu és reutilitzar el major percentatge d'aigua dolça possible i en conseqüència de sal però part d'aquesta aigua es perd ja que és adsorbida pel teixit o s'evapora (el volum d'aigua recuperat dels recipients de tintura acostuma a ser de 70 ml sobre el volum afegit de 100 ml). Així s'estableix el percentatge d'aigua reutilitzada en la següent tintura en el 70%, el volum total del bany de tintura es restableix amb un 30% d'aigua destil·lada.

#### CLORUR SÒDIC RECUPERAT:

Després d'afegir el volum d'aigua perdut, cal calcular la concentració de clorurs de l'aigua per conèixer la quantitat de NaCl a addicionar per tal de restaurar la concentració de 80 g/L de sal necessària per a repetir el procés de tintura. La concentració de clorurs es determina mitjançant el Cromatògraf Iònic Dionex ICS-1000.

Tenint en compte els paràmetres anteriors, l'aigua nanofiltrada i decolorada es prepara per a ser reutilitzada seguint els passos següents:

- Addició del volum d'aigua perdut en el procés de tintura (30% del total)
- Càlcul de la concentració de clorurs per cromatografia iònica
- Addició de la quantitat de NaCl necessària per a repetir la tintura
- Ajust del pH a 7

El bany de tintura conté  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  (16 g/L) que actua com a àlcali i NaCl (80 g/L) com a electròlit.

En aquest projecte s'han preparat banys de tintura dels següents colorants: Procion Navy HEXL, Procions Yellow HEXL i Procion Crimson.

#### **4.4.2. Procediment de tintura**

Les tintures s'han realitzat amb l'aparell TI-Color (Figura 18) seguint les següents condicions:

- 10 g de teixit de cotó
- Concentració de colorant de 3% s.p.f. (sobre pes de la fibra)
- Relació de bany 1/10

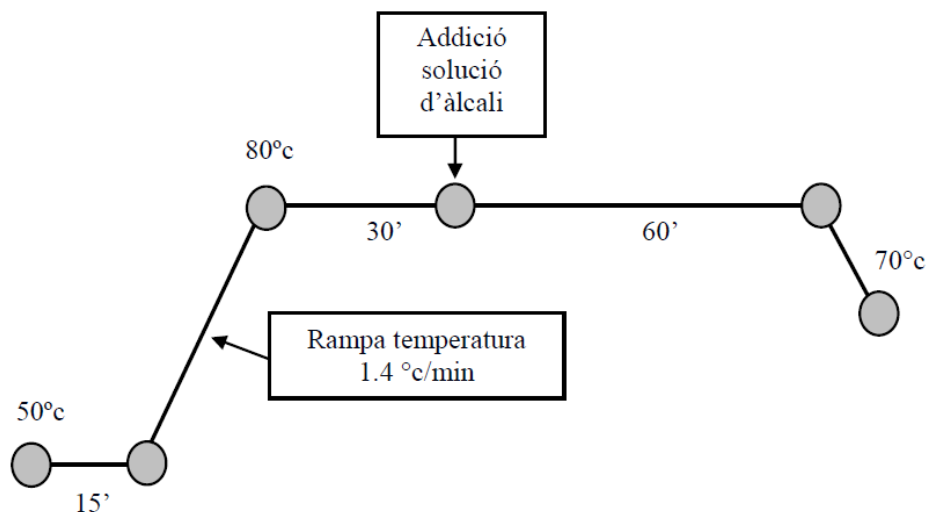


*Figura 18. Màquina de tintura Ti-Color*

Es tria un procés de tintura *all in*, a on el colorant i l'electròlit s'afegeixen a l'inici, perquè s'ha de tenir en compte que l'aigua decolorada que es reutilitzarà ja conté d'entrada una important concentració de sal. L'àlcali s'addiciona posteriorment, en cada recipient de tintura.

En primer lloc, es carreguen els recipients de tintura amb les mostres de teixit i el colorant i la sal dissolts en l'aigua. La tintura s'inicia a 50 °C, després de 15 minuts s'incrementa la temperatura a raó de 1,4 °C/min fins arribar als 80 °C. 30 minuts després d'assolir aquesta temperatura s'atura la rotació i s'obre el tambor per fer l'addició de l'àlcali a cada recipient de tintura. El període de fixació del colorant posterior a l'addició de l'àlcali es perllonga durant 1 hora a 80 °C.

En la Figura 19 es representa l'esquema del procediment de tintura.



*Figura 19. Procés de tintura*

#### **4.4.3. Rentatge de les mostres tenyides**

Després del procés de tintura té lloc una etapa de rentat dels teixits, on el colorant no fixat a la fibra és eliminat. Aquest procés consisteix en nou etapes de rentat successives a diferents temperatures: les primeres (1a-3a) es realitzen a 50°C durant 10 minuts amb aigua. Seguidament hi ha una etapa d'ensabonat (4a) amb 2 g/L de sabó Cotemoll TLTR a 95°C durant 15 minuts. A continuació hi ha una etapa d'esbandit amb aigua (5a) i una altra d'ensabonat (6a), amb les mateixes característiques que les citades anteriorment. Finalment, es realitzen tres esbandits (7a-9a) amb aigua, també a 50°C durant 10 minuts.

Totes aquestes etapes es duen a terme amb una relació de bany 1/10.

#### **4.4.4. Tintures de referència**

Es duen a terme tintures de referència, on el bany de tintura és 100% aigua destil·lada, per tal de poder fer una comparació dels colors obtinguts en les tintures fetes amb aigua recuperada.

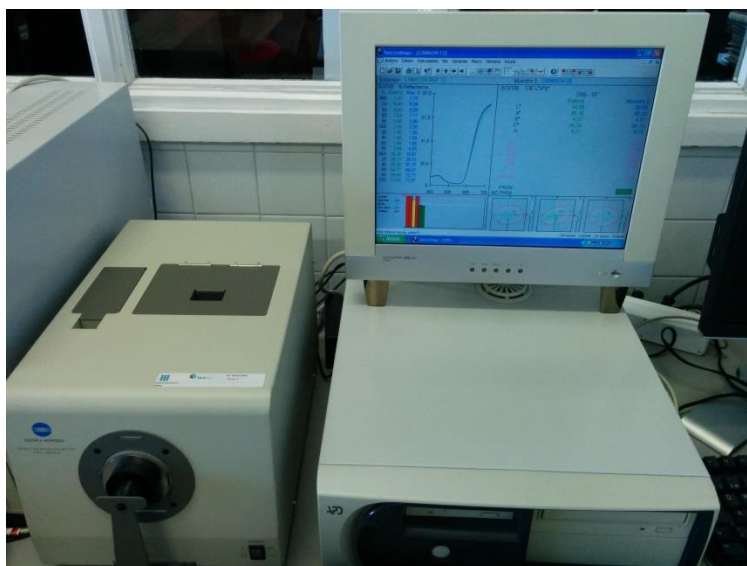
#### **4.5. Avaluació de color de les tintures amb banys regenerats**

A continuació es defineixen els paràmetres estudiats sobre els teixits i que permeten avaluar la qualitat de les tintures obtingudes amb aigua decolorada comparant-les amb tintures produïdes amb aigua neta que serviran de referència

#### 4.5.1. Aparell i mètode

La reproducció del color ens indica la viabilitat del procés de reutilització d'aigua decolorada per a realitzar tintures amb colorants reactius. Per estudiar la reproducció del color s'han de calcular les diferències de color entre les mostres tenyides amb aigua decolorada i les mostres de referència (teixit tenyit amb aigua destil·lada).

L'objectiu d'aquest estudi és obtenir unes diferències de color prou baixes perquè siguin acceptables per la indústria, de manera que s'acompleixi amb els requeriments. Les diferències de color s'obtenen amb l'espectrofotòmetre CM-3600d (Konica Minolta) que enlloc d'utilitzar un sistema d'accionament mecànic, està equipat amb un sistema de control de brillantor numèric (SCI/SCE) (Figura 20).



*Figura 20. Espectrofotòmetre CM-3600d KONICA MINOLTA*

Aquest aparell determina les coordenades cromàtiques de cada tintura, aquestes coordenades són definides per tres eixos que corresponen a tres paràmetres:

- **L** representa la lluminositat i els seus valors van des de 0 (negre) fins a 100 (blanc).
- **a** es divideix en valors positius i negatius. Els valors positius indiquen la quantitat de vermell mentre que els valors negatius indiquen la quantitat de verd.
- **b** presenta també valors positius i negatius. Un valor positiu representa el groc i un valor negatiu representa el blau.

Els paràmetres a i b que es representen en coordenades axials poden ser substituïts per altres paràmetres representats en coordenades polars:

- **C** correspon al cromàtic o saturació, representa la propietat que permet diferenciar d'un color pur fins a un to gris.
- **h** correspon al to o matís. Els seus valors van de 0 a 360°, començant i acabant en el color vermell, passant pel groc, el verd i el blau, a més de tots els colors intermedis com el taronja, el violeta, etc.
- A partir dels diferents valors obtinguts per cada paràmetre entre dues tintures diferents es calculen els valors de DL, Da, Db, DC i DH que indiquen les diferències en les coordenades cromàtiques entre les reutilitzacions i la tintura de referència. Amb aquests valors es calculen les diferències de color CIE Lab ( $DE_{CIE\text{Lab}}$ ) (normes UNE-EN ISO 105-J01, J02:2000). Les diferències de color entre dues tintures es determinen a partir de les diferències calculades en les coordenades cromàtiques segons les fórmules següents:

- $DE_{CIE\text{Lab}} = [(DL)^2 + (Da)^2 + (Db)^2]^{1/2}$  en coordenades axials
- $DE_{CIE\text{Lab}} = [(DL)^2 + (DC)^2 + (DH)^2]^{1/2}$  en coordenades polars

Un altre paràmetre per a calcular les diferències de color entre dues mostres de teixit és  $DE_{CMC(1:c)}$  que ofereix millor correlació i fiabilitat que la fórmula  $DE_{CIE\text{Lab}}$  respecte la sensació visual de les diferències de color. A la indústria tèxtil els valors de 1 i c són 2 i 1 respectivament,  $DE_{CMC(2:1)}$  (norma UNE-EN ISO 105-J03: 1997):

$$DE_{CMC(2:1)} = [(DL/2S_L)^2 + (DC/S_C)^2 + (DH/S_H)^2]^{1/2}$$

A on:  $S_L = 0,040975L_R / (1 + 0,01765L_R)$

$$\text{Si } L_R < 16 \quad S_L = 0,511$$

$$S_C = 0,0638C_R(1 + 0,0131C_R) + 0,638$$

$$S_H = S_C(T_f + 1 - f)$$

$$f = \{(C_R)^4 / [(C_R)^4 + 1900]\}^{1/2}$$

$$T = 0,36 + [0,4 \cdot \cos(35 + h_R)] \quad \text{si } h_R \geq 345^\circ \text{ o } h_R < 164^\circ$$

$$T = 0,56 + [0,2 \cdot \cos(168 + h_R)] \quad \text{si } 164^\circ < h_R < 345^\circ$$

$L_R$ ,  $C_R$  i  $h_R$  són les coordenades cromàtiques de les tintures de referència.

En aquest projecte les diferències de color s'expressaran en  $DE_{CMC}$ .

## 5. RESULTATS I DISCUSSIÓ

Aquest estudi s'ha basat en la recuperació de la salmorra i la decoloració de diferents efluents d'aigües provinents de la indústria tèxtil. S'ha analitzat el comportament dels efluents després d'un procés de nanofiltració.

### 5.1. Efluents estudiats

Els efluents estudiats en el present treball provenen de les empreses Texknit, S.A., fundada l'any 1981 a Mataró i Hidrocolor, S.L., present a Llinars del Vallès des de l'any 1978. Les dues són empreses dedicades als tints i acabats tèxtils especialitzades en gèneres de punt.

En aquest projecte, les dues empreses han proporcionat mostres d'aigües residuals dels processos de tintura amb colorants reactius i del primer rentat.

A la taula següent es mostra l'etiquetatge de cada una de les mostres estudiades:

*Taula 6. Classificació dels efluents estudiants*

Data d'arribada	Empresa	Etiquetatge laboratori	Núm. Mostra	Tipus de mostra	Teixit
26/11/16	Hidrocolor	L-218-15 (1)	1	Aigua de tintura	Cotó 100%
		L-218-15 (2)	2	Aigua 1r rentat	Cotó 100%
22/02/16	Texknit	L-016-16	3	Aigua de tintura	Cotó 100%
		L-017-16	4	Aigua 1r rentat	Cotó 100%
		L-018-16	5	Aigua de tintura	Cotó-Polièster
		L-019-16	6	Aigua 1r rentat	Cotó-Polièster
16/03/16		L-033-16	7	Aigua de tintura	Cotó 100%
		L-034-16	8	Aigua 1r rentat	Cotó 100%
31/03/16		L-041-16	9	Aigua de tintura	Cotó-Polièster-Licra



		L-042-16	10	Aigua 1r rentat	Cotó-Polièster-Licra
12/05/16	Hidrocolor	L-065-16	11	Aigua de tintura	Cotó 100%
		L-066-16	12	Aigua 1r rentat	Cotó 100%

## 5.2. Caracterització dels efluentes

Un cop arribades les mostres al laboratori s'ha procedit a la caracterització d'aquestes. Els paràmetres estudiats han estat la conductivitat, el pH, la concentració de NaCl i la DQO.

Cal tenir en compte que abans de procedir a la nanofiltració de les mostres totes han estat sotmeses a un tractament inicial d'ultrafiltració.

### 5.2.1. Mostres 1 i 2

Les mostres 1 i 2 han estat entregades per l'empresa Hidrocolor, S. A. Es tracta de mostres d'aigua de tintura amb colorants reactius i teixits de cotó 100%, i l'aigua del primer bany de rentat. No han estat proporcionats els colorants utilitzats en la tintura i tampoc sabem quina ha estat la concentració de sal necessària per a tenyir.

*Taula 7. Caracterització mostres 1 i 2*

Mostra	1	2	Unitats
<b>Tipus d'efluent</b>	Tintura	1r rentat	-
<b>Colorant</b>	-	-	-
<b>Teixit</b>	Cotó 100%	Cotó 100%	-
<b>Salmorra (≈330gNaCl/L) o NaCl introduïts</b>	-	-	-
<b>Conductivitat</b>	119.300	31.400	μS/cm
<b>pH</b>	10,51	10,70	-
<b>NaCl</b>	78,91	13,40	gNaCl/L
<b>DQO</b>	21.255	-	ppm
<b>Color</b>	10.192	5.373,68	U.C.

Després de la caracterització de les mostres s'ha pogut observar les diferències entre el bany de tintura i el primer rentat.

Mentre que en els dos banys s'ha mantingut el mateix pH bàsic, la conductivitat, la concentració de sal i el color varien, com és d'esperar.

Tot i que a l'aigua del primer rentat no hi ha tanta concentració de sal com a l'aigua de tintura, segueix sent una quantitat considerable per a recuperar-la per a futures tintures.

### 5.2.2. Mostres 3 a 6

Les mostres numerades del 3 al 6 han estat entregades per l'empresa Texknit, S. A. Totes són aigües del primer rentat i de tintura amb diferents colorants reactius però no en totes s'han tenyit teixits de cotó 100%. Per a aquestes mostres, s'han proporcionat les concentracions de salmorra o de sal utilitzades en la tintura i també els colorants emprats. A la Taula 8 es poden observar els paràmetres inicials de cada mostra i la seva caracterització.

*Taula 8. Caracterització mostres 3 a 6*

Mostra	3	4	5	6	Unitats
<b>Tipus d'efluent</b>	Tintura	1r rentat	Tintura	1r rentat	-
<b>Colorant</b>	Negre	Negre	Morat	Morat	-
<b>Teixit</b>	Cotó 100%	Cotó 100%	Polièster-cotó	Polièster-cotó	-
<b>Salmorra (≈330gNaCl/L) o NaCl introduïts</b>	260 gSalmorra/L	-	70 gNaCl/L	-	-
<b>Conductivitat</b>	107.800	43.900	99.990	31.500	μS/cm
<b>pH</b>	11,61	11,35	10,75	10,78	-
<b>NaCl</b>	85,92	31,27	74,91	20,98	gNaCl/L
<b>DQO</b>	3.292,80	2.464,00	246,40	828,80	ppm
<b>Lectura Color</b>	36,65	20,95	1,54	1,07	Abs

En aquestes mostres podem observar diferències entre les dues aigües de tintura i els dos rentats. Les més destacables les podem veure en els valors de DQO i d'absorbància ja que les mostres 3 i 4 presenten valors molt superiors a les mostres 5 i 6. Tot i que cal tenir en compte que és difícil comparar les mostres entre sí degut a la utilització de diferents colorants, es podria suposar que les diferències en els resultats podrien ser deguts a què les mostres 3 i 4 provenen d'una tintura amb teixits de cotó 100% mentre que en les mostres 5 i 6 la tintura s'ha realitzat amb teixits de polièster-cotó els quals tenen un factor d'esgotament del colorant major que els teixits de cotó 100%.

Sabent que la quantitat de salmorra introduïda a l'aigua de la mostra 3 és de 260 g/L podem calcular que la concentració de NaCl en el bany és d'aproximadament 85 g/L, valor que coincideix amb els resultats de la caracterització. A la mostra 5, s'ha proporcionat directament la concentració de sal i també coincideix aproximadament amb els resultats obtinguts al laboratori.

### 5.2.3. Mostres 7 a 10

Les mostres numerades del 7 al 10 també han estat entregades per l'empresa Texknit, S. A. Es tracta de dos efluents de tintura i els corresponents efluents del primer rentat de cada tintura. A la Taula 9 es mostra la informació facilitada per l'empresa referent a les tintures i els paràmetres resultants de la caracterització realitzada al laboratori.

*Taula 9. Caracterització mostres 7 a 10.*

Mostra	7	8	9	10	Unitats
<b>Tipus d'efluent</b>	Tintura	1r rentat	Tintura	1r rentat	-
<b>Colorant</b>	Antracita	Antracita	Azalea	Azalea	-
<b>Teixit</b>	Cotó 100%	Cotó 100%	Cotó-polièster-licra	Cotó-polièster-licra	-
<b>Salmorra (≈330gNaCl/L) o NaCl introduïts</b>	180 gSalmorra/L	-	180 gSalmorra/L	-	-
<b>Conductivitat</b>	68.100	25.700	77.700	26.200	μS/cm
<b>pH</b>	10,45	10,55	10,46	10,56	-
<b>NaCl</b>	47,40	14,77	44,29	16,07	gNaCl/L
<b>DQO</b>	605	390	839	351	ppm
<b>Lectura Color</b>	4,55	2,42	3,05	1,75	Abs

En aquestes mostres podem veure que amb la introducció de 180 g/L de salmorra, la concentració de NaCl aproximada és de 60 g/L però els resultats obtinguts amb la caracterització, no superen els 50 g/L en cap de les dues mostres d'aigua de tintura. Aquesta diferència pot ser deguda a la dilució que es necessita fer per a poder determinar la concentració de clorurs present a la mostra (és necessari diluir la mostra 1000 vegades).

#### 5.2.4. Mostres 11 i 12

Les mostres 11 i 12 han estat entregades per l'empresa Hidrocolor, S. A. Es tracta d'un efluent de tintura i l'aigua del primer rentat. A la Taula 10 es mostra la informació facilitada per l'empresa i la caracterització realitzada al laboratori.

*Taula 10. Caracterització mostres 11 i 12.*

Mostra	11	12	Unitats
Tipus d'efluent	Tintura	1r rentat	-
Colorant	Groc Drimaren CL-2R Rubi Novacron S-3B Deep Night Novacron S-R	Groc Drimaren CL-2R Rubi Novacron S-3B Deep Night Novacron S-R	-
Teixit	Cotó 100%	Cotó 100%	-
Salmorra ( $\approx 330\text{gNaCl/L}$ ) o NaCl introduïts	270 gSalmorra/L	-	-
Conductivitat	111.000	29.100	$\mu\text{S/cm}$
pH	10,39	10,68	-
NaCl	88,10	19,10	$\text{gNaCl/L}$
DQO	1510	1162	ppm
Color	7,87	1,72	Abs

Sabent que la quantitat de salmorra introduïda a l'aigua de la mostra 11 és de 270 g/L podem calcular que la concentració de NaCl en el bany és d'aproximadament 90 g/L, valor que coincideix amb els resultats de la caracterització.

#### 5.3. Nanofiltració

Com ja s'ha dit anteriorment, totes les mostres han estat ultrafiltrades prèviament al procés de nanofiltració.

Després de nanofiltrar cada mostra s'ha calculat la decoloració i la concentració de sal present en els permeats obtinguts.

El procés de nanofiltració s'ha realitzat amb dues membranes diferents, la Hydracore50 i la ESNA3. Cal remarcar que hi ha hagut problemes amb algunes de les filtracions pel qual no s'ha pogut obtenir permeat dels dos tipus de membrana per a cada mostra.

A la Taula 11 es pot veure els permeats que s'han obtingut per a cada membrana.

Taula 11. Obtenció de permeat amb les membranes HC50 i ESNA3.

Mostra	HC50	ESNA3
1	Sí	Sí
2	Sí	Sí
3	Sí	Sí
4	Sí	No
5	Sí	No
6	No	Sí
7	Sí	Sí
8	Sí	Sí
9	Sí	Sí
10	Sí	Sí
11	Sí	Sí
12	Sí	Sí

### 5.3.1. NaCl present en el permeat

Segons la informació facilitada pel fabricant de les membranes, la retenció de sal per part de la membrana HC50 és del 50% per a una dissolució de 500 ppm de NaCl, mentre que la de la membrana ESNA3 és del 14%.

Tot i això, altres estudis realitzats al laboratori han demostrat que aquesta retenció és molt menor ja que no supera el 2%.

Els resultats que s'han obtingut per a les mostres estudiades en aquest projecte també contradiuen els percentatges de retenció presentats pel fabricant.

A la Taula 12 es mostren les concentracions de sal presents en cada un dels permeats obtinguts.

Taula 12. Concentració de sal i retenció en els permeats.

Mostra	NaCl inicial (g/L)	HC50		ESNA3	
		Concentració NaCl (g/L)	%Retenció	Concentració NaCl (g/L)	%Retenció
1	78,91	81,35	-3,09%	93,59	-18,60%
2	13,40	19,75	-47,39%	18,72	-39,70%
3	85,92	-	-	-	-
4	31,27	-	-	-	-
5	74,91	68,91	8,01%	-	-

<b>6</b>	20,98	-		16,27	22,45%
<b>7</b>	47,40	53,84	-13,59%	50,91	-7,41%
<b>8</b>	14,77	13,58	8,06%	20,84	-41,10%
<b>9</b>	44,29	47,50	-7,25%	51,20	-15,60%
<b>10</b>	16,07	-	-	-	-
<b>11</b>	88,10	86,38	1,95%	98,86	-12,21%
<b>12</b>	19,1	17,34	9,21%	16,49	13,66%
<b>Unitats</b>	<b>gNaCl/L</b>	<b>gNaCl/L</b>	<b>-</b>	<b>gNaCl/L</b>	<b>-</b>

Els resultats de la taula anterior no només confirmen que la retenció de les membranes és molt menor que la donada pels fabricants, sinó que fins i tot s'han obtingut concentracions de sal més elevades en el permeat que a les mostres inicials. S'ha de tenir en compte, però, que per a poder calcular la concentració de clorurs mitjançant el cromatògraf iònic és necessari diluir les mostres fins a 1000 vegades provocant així un possible error molt elevat. Degut a això, a les mostres on s'han obtingut concentracions més elevades que la inicial s'ha suposat que la retenció real ha estat nul·la (0%).

Els casos on les mostres han obtingut percentatges de retenció negatius superant el -10% haurien de ser estudiats en propers projectes ja que sembla que amb la nanofiltració es produeix una concentració de sal a l'efluent i el motiu és desconegut.

Hi ha mostres que no presenten resultats degut a què hi ha hagut problemes amb el cromatògraf iònic ja que ha presentat resultats totalment incoherents. Degut a aquests errors apareguts, s'ha hagut de canviar la columna i la precolumna del cromatògraf provocant una parada de dues setmanes en la realització del present projecte per la falta de l'aparell.

Així doncs, després d'observar els resultats en quant a la concentració de sal obtinguda podem dir que el mètode de nanofiltració utilitzat permet reutilitzar el 100% de la sal en la majoria dels efluents estudiats, fet que suposaria un estalvi econòmic elevat si aquestes aigües poguessin ser reutilitzades per a tornar a tenyir.

Un altre factor que es necessita estudiar per a poder determinar si les aigües nanofiltrades són aptes per a ser reutilitzades amb noves tintures és el color que presenten després del procés de filtració.

### **5.3.2. Decoloració de les mostres**

Com ja s'ha dit, per a poder reutilitzar aigües de tintura és necessari eliminar el color residual que presenten.

Com que les mostres presenten diferents característiques inicials (diferents concentracions de color i sal principalment) s'han obtingut resultats bastant variats. S'ha observat que les mostres utilitzades per a tenyir teixits que no són de cotó 100% no han obtingut resultats tan satisfactoris com els que si que ho són. Aquest fet ha ocorregut sobretot quan la nanofiltració s'ha realitzat amb la membrana ESNA3 la qual fins i tot en algunes mostres no s'ha pogut obtenir permeat degut al rebliment produït.

Si no tenim en compte les mostres de teixits que no són 100% cotó la mitjana dels percentatges de decoloració per a la ESNA3 ha arribat al 84%, en canvi, tenint en compte totes les mostres que han obtingut permeat amb la ESNA3 la mitjana de decoloració només arriba al 67%. Amb aquests resultats podem veure que l'ESNA3 és més efectiva per a efluents de teixits de cotó 100% obtenint fins a un 94% de decoloració amb la mostra 11.

Cal remarcar que segons la informació rebuda pel fabricant, la membrana ESNA3 en determinades condicions només permet el pas del 14% de la sal, per tant, tot i que en els nostres experiments el percentatge ha estat major hem tingut casos en que la nanofiltració no ha tingut resultats. Suposem que pot ser degut a l'elevada concentració de sal, provocant el rebliment a la membrana i impedit el pas del permeat.

Pel que fa a la membrana HC50, a diferència de la membrana ESNA3, s'han obtingut permeats de totes les mostres menys la 6, la qual no es va poder nanofiltrar amb la HC50 per falta de temps. Els resultats obtinguts amb la HC50 presenten uns percentatges de decoloració del 68% de mitjana, arribant al 90% en el millor cas i no superant el 35% en el pitjor cas. En aquesta membrana no s'han obtingut resultats tant diferents entre totes les mostres com en el cas de la ESNA3 i no hi ha hagut problemes per a filtrar mostres que no provenien de tintures de teixits de cotó 100%.

Els cabals de nanofiltració han variat en cada mostra ja que per a algunes mostres s'han necessitat 4 hores per a filtrar 400 mL però en altres ocasions s'ha hagut de deixar la planta nanofiltrant durant dies (fins a 75 hores de treball). S'ha suposat que aquestes

variacions s'han provocat degut a les diferents concentracions de sal ja que a major concentració de sal major era el temps necessari per a nanofiltrar els 400 mL.

Degut a això, es recomana per a futurs experiments, realitzar nanofiltracions amb efluents amb menors concentracions de sal per a que puguin ser més eficients i amb millors resultats de decoloració.

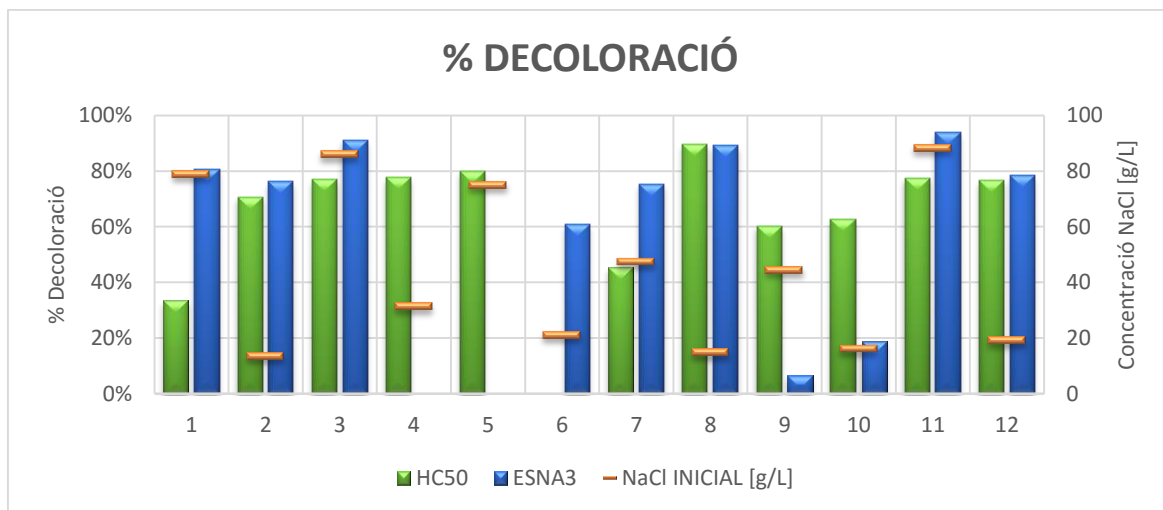
Com ja s'ha dit anteriorment, la planta pilot treballa a una pressió de 8 bar i no es pot augmentar degut a les limitacions de treball del laboratori. Així doncs, també es recomana provar nanofiltracions amb pressions de treball majors ja que estudis anteriors han demostrat que a major pressió els resultats són més satisfactoris.

A la Taula 13 i la Figura 21, es poden observar els percentatges de decoloració obtinguts per a cada mostra junt amb la concentració de sal inicial.

*Taula 13. Percentatges de decoloració*

	HIDROCOLOR		TEXKNIT								HIDROCOLOR		
Mostra	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	MITJANA
HC50	34%	71%	77%	78%	80%	-	45%	<b>90%</b>	60%	63%	78%	77%	<b>68%</b>
ESNA3	81%	76%	<b>91%</b>	-	-	61%	75%	<b>89%</b>	7%	19%	<b>94%</b>	78%	<b>67%</b>
NaCl inicial [g/L]	78,91	13,40	85,92	31,27	74,91	20,98	47,40	14,77	44,29	16,07	88,10	19,10	
	<b>COTÓ 100%</b>				<b>COTÓ- POLIÈSTER</b>		<b>COTÓ 100%</b>		<b>COTÓ- POLIÈSTER- LICRA</b>		<b>COTÓ 100%</b>		





*Figura 21. Percentatges de decoloració i concentració de NaCl inicial*

Amb les Figures 22 i 23 es poden observar els canvis en el color dels efluents inicials i un cop han estat nanofiltrats amb les dues membranes.



Figura 22. Decoloració mostres 3 a 7.



Figura 23. Decoloració mostres 8 a 12.

### 5.3.3. Reutilització dels efluent nanofiltrats

Abans de dur a terme la reutilització dels efluent nanofiltrats, ha estat necessària la tintura de teles de referència les quals s'han realitzat amb el 100% d'aigua destil·lada i 80 g/L de NaCl. Aquestes tintures han servit per a la comparació de les tintures reutilitzades.

Després de la nanofiltració s'han realitzat noves tintures amb el permeat obtingut a partir de la filtració de les mostres 11 i 12, és a dir, s'ha reutilitzat l'aigua de quatre permeats diferents (els obtinguts de la mostra 11 amb les membranes HC50 i ESNA3 i

els de la mostra 12 amb les membranes HC50 i ESNA3). S'ha utilitzat els colorants Procion Crimson H-EXL, Procion Yellow H-EXL i Procion Navy H-EXL per a cada un dels efluents reutilitzats.

En tots els experiments s'ha treballat amb un 70% d'aigua recuperada i un 30% d'aigua destil·lada. Per a realitzar les tintures s'han d'afegir 80 g/L de NaCl i gràcies als bons resultats obtinguts en la nanofiltració s'ha pogut reutilitzar el 75% (mostra 11-HC50) i el 85% (mostra 11-ESNA3) de la sal necessària en les tintures realitzades amb mostra d'aigua de tintura, mentre que per a una mostra d'aigua de primer rentat la reutilització ha estat del 15% aproximadament (mostra 12 amb ambdues membranes). S'ha de tenir en compte que pel que fa a les aigües de tintura, la recuperació no és del 100% pel fet que no es reutilitza el 100% de l'aigua nanofiltrada sinó que només és un 70%.

Com ja s'ha comentat a l'apartat de Materials i mètodes, en aquest projecte s'han dut a terme les comparacions de color a partir dels valors obtinguts amb la fórmula  $DE_{CMC(2:1)}$  ja que és més útil que la fórmula  $DE_{CIELab}$  per avaluar l'acceptabilitat de les diferències de color. Amb la fórmula CMC (2:1) els valor de DE de colors diferents són més comparables, són més significatius respecte del color analitzat i ofereixen millor correlació respecte de la sensació visual.

L'estudi de l'evolució de DE en les tintures permet comparar com afecten els diferents tipus de permeats obtinguts en els processos de tintura realitzats amb diferents colorants.

De l'anàlisi d'aquests valors podem dir que no afecten per igual en els diferents colorants ja que en alguns casos, s'han obtingut resultats bastant diferents entre els colorants per a un mateix tipus de permeat reutilitzat.

Cal remarcar que els valors de  $DE_{CMC(2:1)}$  inferiors a 1 són admesos per la indústria, per tant es considera que el color és acceptable.

A la Figura 24 es poden veure les diferències de color  $DE_{CMC(2:1)}$  de cada mostra i membrana separades per color.

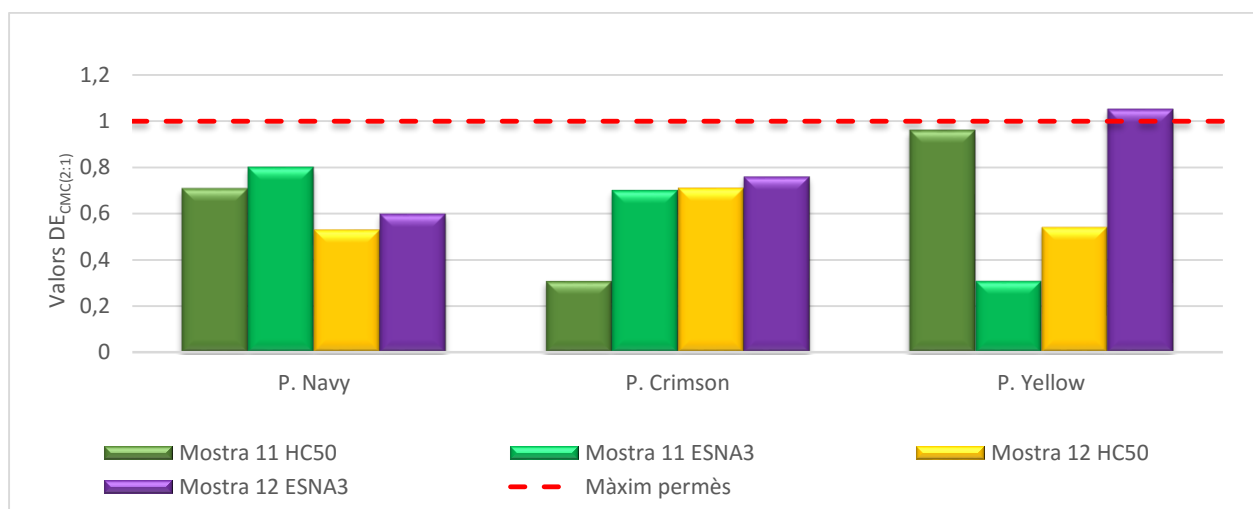


Figura 24. Diferències de color en la tintura de cada mostra separades per colorant. Valors de  $DE_{CMC}$

La figura anterior mostra els resultats de  $DE_{CMC}$  separats per colorants, és a dir, es poden comparar els valors obtinguts de cada una de les mostres diferents en la tintura del mateix colorant.

A nivell general podem veure que s'han obtingut bons resultats amb els tres colorants ja que només una tintura ha superat el valor límit permès (mostra 12 filtrada amb ESNA3 i amb tintura de P. Yellow).

Pel que fa al Procion Navy, els valors es comprenen entre 0,8 i 0,53, acceptables, obtenint millors resultats amb la mostra 12, amb les dues membranes utilitzades.

En quant al Procion Crimson, destaca positivament la mostra 11 nanofiltrada amb la membrana HC50 ja que ha obtingut un valor de 0,31. Les altres tres mostres també presenten valors favorables inferiors a 0,8.

El Procion Yellow és el colorant que presenta més diversificació en els resultats. Mentre que en els dos anteriors s'han obtingut resultats similars per a les quatre mostres d'aigua, en aquest cas es diferencien clarament dues mostres amb resultats a tenir en compte perquè s'apropen molt o sobrepassen el valor màxim permès per la indústria. És el cas de la mostra 11-HC50 i la mostra 12-ESNA3. En canvi, les altres dues mostres presenten valors favorables, inferiors a 0,35 per a la mostra 11-ESNA3 i inferiors a 0,6 per a la mostra 12-HC50.

Aquests resultats mostren les reaccions que pateixen els diferents colorants per a una mateixa mostra.

A la Figura 25 podem observar les diferències de color en la tintura de cada mostra.

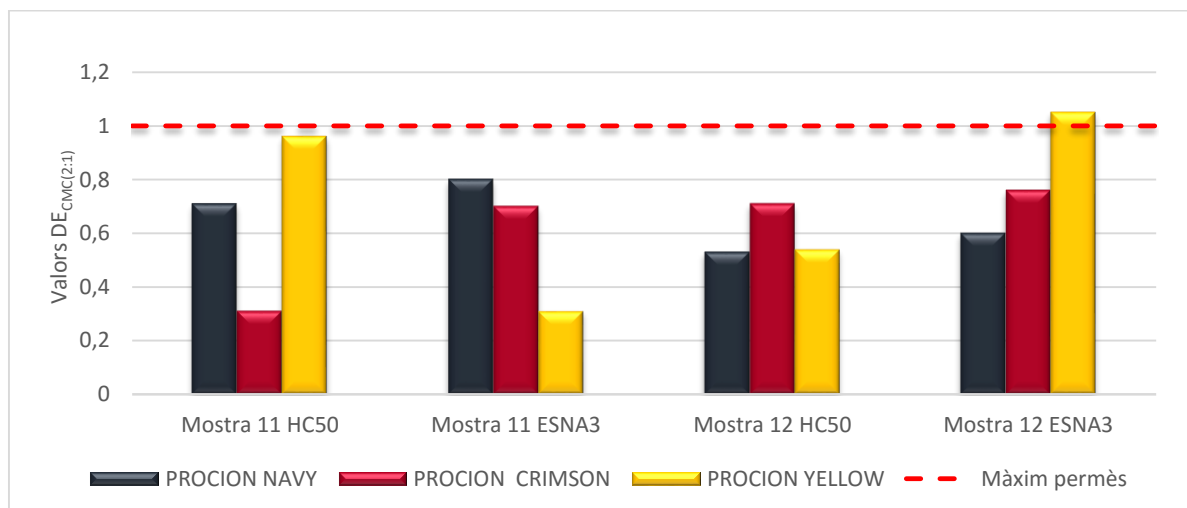


Figura 25. Diferències de color en la tintura de cada mostra. Valors de  $DE_{CMC}$

Amb aquesta figura es pot observar, de manera més clara, els diferents resultats que s'obtenen al tenyir amb un mateix tipus d'aigua però diferents colorants.

La mostra 11-HC50 mostra molt bons resultats per al P. Crimson però desfavorables per al P. Yellow i acceptables per al P. Navy. En canvi, la mostra 11-ESNA3, obté bons resultats per al P. Yellow i acceptables per a P. Navy i P. Crimson.

Pel que fa a la mostra 12-HC50, els valors són més similars entre els tres colorants ja que els tres tenen valors de  $DE_{CMC}$  compresos entre 0,5 i 0,75.

La mostra 12-ESNA3 és la que ha obtingut valors més elevats per als tres colorants, arribant fins i tot en el cas del P. Yellow a superar el valor màxim permès per la indústria.

#### 5.3.4. Accions per a reduir les diferències de color

En aquest apartat es planteja una sèrie d'accions que permetrien reduir les diferències de color derivades de la reutilització i millorar la qualitat de les tintures obtingudes, de manera que es donés lloc a tintures acceptables industrialment.

Si es vol reutilitzar la màxima quantitat d'aigua i NaCl, es poden aplicar dues solucions per a millorar la qualitat de les tintures: augmentar la concentració de colorant afegit o

reutilitzar menor quantitat d'aigua, si bé ambdues accions suposen un increment de costos.

Es pot reduir el percentatge d'aigua reutilitzada, fet que implica però, un menor aprofitament de l'electròlit. Es pot reutilitzar un percentatge inferior al 70% del volum del bany de tintura. Per contra, la no reutilització de la totalitat del bany residual recuperat implica la dificultat tècnica d'haver d'introduir un procés de divisió de l'aigua decolorada que perjudicaria la concepció del procés de decoloració com una etapa integrada dins del procés de tintura.

L'augment de la concentració de colorant en la reutilització per a contrarestar el menor esgotament d'aquest és una acció que pot ser interessant a la nostra zona geogràfica i a tota la conca mediterrània a on els recursos hídrics són escassos i la salinitat suposa un greu problema ja que només pot ser tractada per mètodes molt costosos com la osmosi inversa. Això fa que la legislació mediambiental sigui molt restrictiva amb la descàrrega d'efluents amb elevada salinitat.

L'increment de les despeses de la tintura derivats d'haver d'afegir més colorant pot ser compensat amb l'estalvi de sal, que a la vegada suposaria una disminució dels costos de tractament i d'abocament.

## 6. CONCLUSIONS

- Les mostres d'aigües utilitzades per a teyir teixits de cotó 100% han obtingut percentatges de decoloració favorables tant amb la membrana Hydracore50 com amb la ESNA3.
- Per a una major concentració de sal més costós és el procés de nanofiltració ja que provoca el rebliment de la membrana, disminuint així el cabal del permeat i augmentant el temps necessari per a la nanofiltració de tot l'efluent.
- S'han obtingut percentatges de retenció de sal diversos segons les mostres, obtenint un màxim del 22%, amb la mostra 6 nanofiltrada amb la membrana ESNA3 i un 0% per a diverses mostres, tot i que la majoria de mostres ronden el 10% de retenció de sal.
- El procés de reutilització dels efluents nanofiltrats permet l'estalvi d'un 70% d'aigua. També s'han aconseguit percentatges de reutilització de sal per a les noves tintures superiors al 75% per a mostres d'aigües de tintura i del 15% per a mostres d'aigües del primer rentant.
- Les tintures produïdes en la reutilització del bany de tintura decolorat presenten una qualitat acceptable de  $DE_{CMC(2:1)}$ , respecte a la referència, inferiors o propers a la unitat, amb diferències de color inferiors o, en el pitjor dels casos, lleugerament superiors a 1.
- Les tintures amb aigua reutilitzada són menys intenses degut al menor esgotament del colorant produït probablement per la presència de productes de degradació del colorant.





## 7. REFERÈNCIES

- Manahan, S. E., Environmental Science and Technology (1997). Ed. Lewis. ISBN: 1-56670-213-5.
- Turekian, K. K. (1973). Man and the Ocean (Foundations of earth science series), Prentice Hall, (ISBN: 0135509882 / 0-13-550988-2).
- V. López-Grimau, B. Amante García, M. C. Gutiérrez (2010). "Estudio de viabilidad de la reutilización de baños de tintura textil", *Afinidad*, 67, pp. 182–186.
- M. J. Martin, A. Artola, M. D. Balaguer, and M. Rigola (2003). "Activated carbons developed from surplus sewage sludge for the removal of dyes from dilute aqueous solutions," *Chem. Eng. J.*, vol. 94, no. 3, pp. 231–239.
- M. Golob V., Vinder A., Simonic (2005). "Efficiency of the coagulation/flocculation method for the treatment of dyebath effluents," *Dye. Pigment.*, vol. 67, no. 2, pp. 93–97.
- J. M. R. Arslan-Alaton I., Kornmueller A. (2002). "Contribution of free radicals to ozonation of spent reactive dyebaths bearing aminofluorotriazine dyes," *Color. Technol.* Vol. 118, 2002, pp. 185-190, vol. 118, pp. 185–190.
- K. I. (2002). "Reactive dye removal in dye/salt mixtures by nanofiltration membranes containing vinylsulphone dyes: Effects of feed concentration and cross flow velocity", *Desalination*, vol. 143, pp. 243–253.
- R. M. Marcucci M., Ciardelli G., Matteucci A., Ranieri L. (2002). "Experimental campaigns on textile wastewater for reuse by means of different membrane processes," *Desalination*, vol. 149, pp. 137–143.
- Hernández A. (2001). "Depuración y desinfección de aguas residuales", Ed Thomson Learning Parafino, 5a edició, ISBN: 84-380-0190-4.
- AWWA, LdE, WRC. (1996). "Water Treatment Membrane Processes". American Water Works Association, Lyonnaise des Eaux, & Water Research Commission of South Africa, Eds. (Vol. 8). McGraw-Hill.

Judd, S. (2003a). "Chapter 2: Membrane Technology. In Membranes for Industrial Wastewater Recovery and Re-use" (pp. 13–74). Elsevier.

Dar Lin, S. (2007). "Water and Wastewater Calculations Manual", 2nd Ed.: Default Book Series. (C. Lee, Ed.). McGraw- Hill.

Dasgupta, J., Sikder, J., Chakraborty, S., Curcio, S., Drioli, E. (2015). "Remediation of textile effluents by membrane based treatment techniques: a state of the art review". Journal of Environmental Management, 147, 55–72.

CITME. (2006). "Informe de vigilancia tecnologica: Tratamientos avanzados de aguas residuales industriales". Madrid. España.

Judd, S. (2003b). "Chapter 3.3: The textile industry. Membranes for Industrial Wastewater Recovery and Re-use".

Johnson, J., Busch, M. (2009). Engineering Aspects of reverse osmosis Module Design. Retrieved May 29, 2015.

Fariñas I., M. (1999). "Ósmosis inversa. Fundamentos, tecnología y aplicaciones". McGraw-Hill.

Simpson Env. Corp. (n.d.). "APC Ultrafiltration membranes. Retrieves May 29, 2015 from [http://www.senvc.com/download/applications/ad\\_32.pdf](http://www.senvc.com/download/applications/ad_32.pdf)

Yu, S., Chen, Z., Cheng, Q., Lü, Z., Liu, M., Gao, C. (2012). "Application of thin-film composite hollow fiber membrane to submerged nanofiltration of anionic dye aqueous solution". Separation and purification Technology, 88, 121-129.

Bes-Piá, A. Cuartas-Urbe, B., Mendoza-Roca, J.-A., Alcaína-Miranda, M.I. (2010). "Study of the behaviour of different NF membranes for the reclamation of a secondary textile effluent in rinsing processes". Journal of Hazardous Materials, 178 (1-3), 341-8.

Cheng, S., Oatley, D.L., Williams, P.M., Wright, C.J. (2012). "Characterisation and application of a novel positively charged nanofiltration membrane for the treatment of textile industry wastewaters". Water Research, 46(1), 33-42.

## 8. ANNEX

### Substàncies prohibides i límits d'emissió

Està totalment prohibit l'abocament directe o indirecte a la xarxa general de:

- A)** Substàncies sòlides o llefiscoses en quantitats o mides tal que per obstrucció o sedimentació impedeixen el funcionament correcte de la claveguera o dificultin els treballs de conservació i manteniment com per exemple i en relació no exhaustiva: quitrà, sorra, escombraries, fang carbonet, cendra, ceres, deixalles d'animals, fems, fuel-oil, ossos, fustes, metalls, palla, pèl, peces de reixeta, plàstics, plomes, sang, serradures, draps, vidre, encenalls, vísceres, etc. com també elements de vaixel·la o envasos de paper o plàstic tot i que hagin estat triturats en molins de deixalles.
- B)** Qualsevol quantitat de líquids o gasos inflamables com benzina, gas-oil, petroli i productes intermedis de destil·lació, acetilè, benzè, naftalè, toluè, xilè, dissolvents orgànics, olis volàtils, etc.
- C)** Trossos de carbur càlcic i d'altres substàncies sòlides potencialment perilloses com bromats, clorats, hidrurs, perclorat, peròxids, etc.
- D)** Qualsevol quantitat de matèries que puguin produir barreges inflamables o explosives amb l'aire. En cap moment les mesures efectuades amb un explosímetre han de donar valors superiors a un 10% del límit inferior d'explosivitat en el punt d'abocament ni en cap altre punt de la xarxa.
- E)** Sòlids, líquids i gasos que per ells mateixos o per interacció amb altres elements de l'efluent puguin constituir un perill per al personal encarregat de la conservació i manteniment de la xarxa de clavegueram o ocasionar molèsties públiques.

Les concentracions màximes admissibles en l'atmosfera de treball per als gasos nocius més freqüents no excediran de:

Diòxid de sofre (SO <sub>2</sub> )	5 parts per milió
Monòxid de carboni (CO)	100 parts per milió
Clor	1 parts per milió
Sulfhídric (SH <sub>2</sub> )	20 parts per milió

Cianhídric (CNH)

10 parts per milió

- F)** Gasos procedents de motors d'explosió.
- G)** Deixalles isotòpiques radioactives. La seva eliminació i manipulació s'efectuarà d'acord amb les Reglamentacions establertes sobre això pels Organismes competents en la seva regulació i control.
- H)** Dissolvents orgànics i pintures en qualsevol proporció.
- I)** Abocaments compostos per matèries grasses o olis vegetals o minerals no biodegradables el contingut dels quals en aquestes matèries excedeixi dels límits que s'assenyalen.
- J)** Productes corrosius que puguin produir deterioració en les xarxes d'evacuació o en les instal·lacions de depuració.
- K)** Productes que puguin reaccionar entre sí, amb les aigües residuals restants o amb els materials constituents de la xarxa, que donin restants o amb els materials constituents de la xarxa, que donin lloc a qualsevol dels productes esmentats explícitament en aquest Reglament com a prohibits o limitats i excedeixin en aquest darrer cas els valors admissibles.

#### Paràmetres contaminants tractables per les EDAR

Paràmetres	Valor límit d'emissió	Unitats
Temperatura	40	°C
pH	6 – 10	pH
Sòlids en suspensió (MES)	750	ppm
DBO <sub>5</sub>	750	ppm O <sub>2</sub>
DQO	1500	ppm O <sub>2</sub>
Conductivitat	5000	µS/cm
Greixos i olis	150	ppm
Clorurs (Cl <sup>-</sup> )	2000	ppm Cl <sup>-</sup>
Diòxid de sofre (SO <sub>2</sub> )	15	ppm SO <sub>2</sub>
Sulfats (SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup> )	1000	ppm SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>
Sulfurs totals (SO <sub>2</sub> <sup>-</sup> )	1	ppm SO <sub>2</sub> <sup>-</sup>

<b>Sulfurs dissolts (SO<sup>2-</sup>)</b>	0,3	ppm SO <sup>2</sup>
<b>Fòsfor total (P)</b>	50	ppm P
<b>Nitrats (NO<sub>3</sub><sup>-</sup>)</b>	100	ppm NO <sub>3</sub> <sup>-</sup>
<b>Amoni (NH<sub>4</sub><sup>+</sup>)</b>	60	ppm NH <sub>4</sub> <sup>+</sup>
<b>Nitrogen orgànic i amoniacal (N)</b>	90	ppm N

#### Paràmetres contaminants difícilment tractables per les EDAR

Paràmetres	Valor	Unitats	Paràmetres	Valor límit	Unitats
	límit				
<b>Cianurs (CN<sup>-</sup>)</b>	5	ppm CN <sup>-</sup>	<b>Plom (Pb)</b>	1	ppm Pb
<b>Cianurs lliures</b>	2	ppm CN <sup>-</sup>	<b>Seleni (Se)</b>	0,5	ppm Se
<b>Fluorurs</b>	10	ppm F <sup>-</sup>	<b>Titani (Ti)</b>	5	ppm Ti
<b>Fenols totals C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>OH</b>	2	ppm C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> OH	<b>Zinc (Zn)</b>	10	ppm Zn
<b>Detergents</b>	5	ppm LLS	<b>M. I.</b>	25	Equitox
<b>Pesticides</b>	0,1	ppm	<b>Nonilfenol</b>	1	ppm NP
<b>Alumini (Al)</b>	20	ppm Al	<b>BTEX</b>	5	ppm
<b>Arsènic (As)</b>	1	ppm As	<b>Hidrocarburs aromàtics policíclics</b>	0,20	ppm
<b>Bari (Ba)</b>	20	ppm Ba	<b>Triazines totals</b>	0,30	ppm
<b>Bor (B)</b>	5	ppm B	<b>Hidrocarburs</b>	15	ppm
<b>Cadmi (Cd)</b>	0,5	ppm Cd	<b>AOX</b>	2	ppm Cl
<b>Coure (Cu)</b>	3	ppm Cu	<b>Cloroform</b>	1	ppm Cl <sub>3</sub> CH
<b>Crom total (Cr)</b>	5	ppm Cr	<b>1,2 dicloroetà</b>	0,4	ppm Cl <sub>3</sub> C <sub>2</sub> H <sub>4</sub>

<b>Crom hexavalent (Cr)</b>	0,5	ppm Cr	<b>Tricloroetilè (TRI)</b>	0,4	ppm $\text{Cl}_3\text{C}_2\text{H}$
<b>Estany (Sn)</b>	10	ppm Sn	<b>Percloroetilè (PER)</b>	0,4	ppm $\text{Cl}_4\text{C}_2$
<b>Ferro (Fe)</b>	5	ppm Fe	<b>Diclorobenzè</b>	0,2	ppm $\text{Cl}_3\text{C}_6\text{H}_3$
<b>Manganès (Mn)</b>	5	ppm Mn	<b>Tetraclorur de carboni</b>	1	ppm $\text{Cl}_4\text{C}$
<b>Mercuri (Hg)</b>	0,1	ppm Hg	<b>Tributil d'estany (TBT)</b>	0,1	ppm $(\text{C}_4\text{H}_9)_3\text{Sn}$
<b>Níquel (Ni)</b>	5	ppm Ni	<b>Color</b>	Menyspreable amb una dilució de 1/30	UC

